

**DIALOGWEB**

Guided Search    ☐ Targeted Search    ☐ Records for: *European Patents Fulltext*

   Format: Full Record    Output as: Browser   

Records 1 of 4 In full Format

☐ 1. 1/9/1

00414972

**ORDER** fax of complete patent from Dialog SourceOne. See **HELP ORDER 348**

**Polysiloxane dispersion, process for making it and use thereof.**

**Title in German: Polysiloxandispersion, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

**Title in French: Dispersion de polysiloxanes, son procede de fabrication et son emploi.**

**Patent Assignee:** hanse chemie GmbH, (898380), Charlottenburger Strasse 9, D-21502 Geesthacht, (DE), (applicant designated states: AT;BE;CH;DE;ES;FR;GB;IT;LI;LU;NL)

**Inventor:** Pyrlik, Manfred, Dr., Eichenallee 8 f, D-2055 Wohltorf, (DE)  
Block, Hermann, Dipl.-Chem., Dorfstrasse 23, D-2127 Echem, (DE)

**Legal Representative:** Schulmeyer, Karl-Heinz, Dr. (10721), Kieler Strasse 59a, D-25474 Hasloh, (DE)

	Patent Number	Kind	Date
Patent	EP 407834	A2	910116 (Basic)
	EP 407834	A3	920115
	EP 407834	B1	951004
Application	EP 90112432		900629
Priority	DE 3922079		890705

**Designated States:** AT; BE; CH; DE; ES; FR; GB; IT; LI; LU; NL

**International Patent** C08L-083/04; C08L-075/04; C08L-101/00; C08G-018/61; C08L-075/04;

**Class:** C08L-083/04

**Cited Patents (EP A):** EP 266513 A; EP 349 A; FR 2523588 A; GB 2073219 A; EP 260559 A

#### Abstract EP 407834 A2 (Translated)

The invention relates to a polysiloxane dispersion containing from 25 to 99.9% by weight of an external phase comprising monomeric or polymeric polyols, linear or branched polyglycol ethers, polyesters based on polyols and aliphatic, cycloaliphatic or aromatic dicarboxylic acids, aliphatic polylactones and/or polycarbonates (which are liquid at temperatures of from 20 to 100 C), from 0.1 to 75% by weight of a disperse phase comprising 1 or more three-dimensionally crosslinkable polyorganosiloxanes, where the crosslinked polyorganosiloxane particles have a mean diameter of

from 0.02 to 50 m, and from 0 to 20% by weight of solvents, plasticisers, crosslinking agents, catalysts, stabilisers, dispersants, curing agents, reaction promoters and/or agents for effecting the viscosity of the external phase.

The invention furthermore relates to a process for the preparation of these polysiloxane dispersions and to their use as precursors for the preparation of silicone-modified thermoplastics, thermosets or elastomeric plastics based on polyurethanes, polyureas, saturated polyesters and polycarbonates.

#### **Translated Abstract 154**

#### **Abstract EP 407834 A2**

Die Erfindung betrifft eine Polysiloxandispersion mit einem Gehalt an 25 bis 99,9 Gew.-% einer auseren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100(degree)C flussigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, Polyestern auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsauren, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten, 0,1 bis 75 Gew.-% einer dispersen Phase aus 1 oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen, wobei die vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 50 ( $\mu$ )m aufweisen, und 0 bis 20 Gew.-% Lösungsmittel, Weichmacher, Vernetzungsmittel, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermittel, Hartungsmittel, Reaktionsvermittler und/oder Mittel zur Beeinflussung der Viskosität der auseren Phase.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Polysiloxandispersionen sowie ihre Verwendung als Vorprodukte zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen, gesättigten Polyestern und Polycarbonaten.

**Abstract Word Count:** 135

#### **Legal Status**

Type	Pub Date	Kind	Text	
Lapse:	20000209	B1	Date of lapse of European Patent in a contracting state (Country, date):	AT 19960629, BE 19951004, CH 19960630, LI 19960630, FR 19960301, GB 19951004, IT 19951004, LU 19960630,
Application:	910116	A2	Published application (A1 with Search Report; A2 without Search Report)	
Search Report:	920115	A3	Separate publication of the European or International search report	
Examination:	920819	A2	Date of filing of request for examination:	920619
Examination:	940112	A2	Date of despatch of first examination report:	931126
Grant:	951004	B1	Granted patent	
Lapse:	960724	B1	Date of lapse of the European patent in a Contracting State:	GB 951004
Lapse:	960731	B1	Date of lapse of the European patent in a Contracting State:	BE 951004, GB 951004
Lapse:	960904	B1	Date of lapse of the European patent in a Contracting State:	BE 951004, FR 960301, GB 951004
Oppn None:	960925	B1	No opposition filed	
Lapse:	980107	B1	Date of lapse of the European patent in a Contracting State:	AT 960629, BE 951004, FR 960301, GB 951004
Lapse:	980121	B1	Date of lapse of the European patent in a Contracting State:	AT 960629, BE 951004, CH 960630, LI 960630, FR 960301, GB 951004
Lapse:	980121	B1	Date of lapse of the European patent in a Contracting State:	AT 960629, BE 951004, CH 960630, LI 960630, FR 960301, GB 951004
Lapse:	991020	B1	Date of lapse of European Patent in a contracting state (Country, date):	AT 19960629, BE 19951004, CH 19960630, LI 19960630, FR 19960301, GB 19951004, IT 19951004,

Language (Publication,Procedural,Application): German; German; German  
 FULLTEXT AVAILABILITY:

Available Text	Language	Update	Word Count
CLAIMS A	(German)	EPABF1	871
CLAIMS B	(English)	EPAB95	1734
CLAIMS B	(German)	EPAB95	1512
CLAIMS B	(French)	EPAB95	1750
SPEC A	(German)	EPABF1	4772
SPEC B	(German)	EPAB95	4639

Total word count	Document A	5643
Total word count	Document B	9635
Total word count	Document A + B	15278

## Specification

EP 407834\_A3

Polysiloxandispersion, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine Polysiloxandispersion, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Vorprodukt zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen.

Kombinationsprodukte von Polyorganosiloxanen mit kohlenstoff-organischen Verbindungen, z.B. Polyolen, Polyethern und Polyestern, sind bereits bekannt. Hierbei handelt es sich jedoch in der Regel um Copolymere, bei denen Polysiloxanketten mit dem kohlenstofforganischen Polymer hauptvalenzmasig verknüpft sind. Solche Produkte werden in der Monographie "Chemie und Technologie der Silikone" von W. Noll, Weinheim/Bergstrasse 1968, Seiten 317ff. beschrieben. Ferner sind aus DE-A-25 12 632 Copolymere aus Diolen und Polyolen mit Polyorganosiloxanen bekannt. Man erhält Polysiloxanole, die zum Modifizieren von Urethan- oder Epoxidharzen vorgeschlagen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, das bei dieser Art der Modifizierung die Polysiloxane homogen, d.h. molekulardispers in dem Polymeren verteilt sind, was sich häufig nachteilig auf die mechanische Festigkeit und die Chemikalienbeständigkeit der resultierenden Kunststoffe auswirkt.

Ferner sind Kombinationen von Polyorganosiloxanen mit Polyethern oder Polyestern bekannt, die disperse Systeme bilden, bei denen die Polyorganosiloxan-Komponente die äussere Phase und die kohlenstofforganische Komponente die disperse Phase bilden. So sind aus EP-A-0058340 organische Mehrkomponentendispersionen bekannt, die aus Polyorganosiloxan-Polyether-Polyester-Pfropfcopolymeren als disperser Phase und Polyorganosiloxanen als äusserer Phase bestehen. Hierbei handelt es sich demnach um modifizierte Polyorganosiloxane und nicht um polyorganosiloxan-modifizierte Polyether oder Polyester.

In EP-A-0304946 wird ein Zusatzmaterial aus feinzerteiltem Silikonkautschuk mit einem Teilchendurchmesser von 1 mm oder weniger beschrieben, das durch Dispergieren einer hartbaren Silikonkautschukzusammensetzung, die ein spezifisches Silan oder dessen partielle Hydrolyseprodukte in freier Form oder chemisch an den Silikonkautschuk gebunden enthält, in Wasser hergestellt wird. Das Silan besitzt einen endständigen ungesättigten Alkenylrest, gegebenenfalls mit einer funktionellen Gruppe, wie Epoxy-, Amino-, Acryloxy-, Methacryloxy- oder Mercaptogruppe. Dieses Zusatzmaterial soll zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften organischen Harzen und Synthesekautschuken beigemischt werden.

Schliesslich sind aus DE-A-36 34 084 Suspensionen mit elastomeren Polyorganosiloxanen als disperser Phase und Reaktionsharzen, die zu Duroplasten verarbeitbar sind, als auserer Phase bekannt, die z.B. als Vorprodukte zur Herstellung von duroplastischen Formmassen, Isolierstoffen und Schichtpresstoffen geeignet sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete silikonhaltige Vorprodukte zu schaffen, die mit zahlreichen Kunststofftypen gut vertraglich sind, eine gute Verarbeitbarkeit gewährleisten und vielgestaltige Anwendungsmöglichkeiten eröffnen, so das mit ihrer Hilfe sehr verschiedenartige silikonmodifizierte Kunststoffe, und zwar sowohl thermoplastische als auch duroplastische und elastomere Kunststoffe, mit verbesserten physikalischen und chemischen Eigenschaften hergestellt werden können. Hierbei sollen erwünschte Eigenschaften der Silikone, wie thermische Stabilität, bei den resultierenden Kunststoffen erhalten bleiben, während unerwünschte Eigenschaften der Silikone, wie geringe mechanische Festigkeit, in den silikonmodifizierten Kunststoffen möglichst nicht vorliegen sollen. Gleichzeitig sollen die charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der zu modifizierenden Kunststoffe nicht oder möglichst wenig beeinträchtigt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch eine Polysiloxandispersion, die gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an

(a) 25 bis 99,9 Gew.-% einer auseren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100 (degree)C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, Polyestern auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten,

(b) 0,1 bis 75 Gew.-% einer dispersen Phase aus ein oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen, wobei die vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 50 ( $\mu$ m) aufweisen, und

(c) 0 bis 20 Gew.-% von an sich bekannten Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermitteln, Hartungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der auseren Phase.

Es wurde überraschend festgestellt, das die erfindungsgemäss vorgeschlagene, spezifisch zusammengesetzte Polysiloxandispersion als Vorprodukt sehr vielseitig einsetzbar ist, weil sie eine ausgezeichnete Vertraglichkeit mit zahlreichen Kunststofftypen besitzt und diesen die vorteilhaften Eigenschaften der Silikone verleiht, ohne das dabei die diesen Kunststoffen selbst innewohnenden erwünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich beeinträchtigt werden. So lassen sich mit der erfindungsgemässen Polysiloxandispersion silikonmodifizierte thermoplastische, duroplastische oder elastomere Kunststoffe mit für die Praxis wertvollen Eigenschaftskombinationen und mit sehr guter Verarbeitbarkeit herstellen, wie nachfolgend im einzelnen dargelegt wird.

Als monomere Polyole können für den erfindungsgemässen Zweck eine Vielzahl bekannter Verbindungen eingesetzt werden. Wegen der leichten Verfügbbarkeit und der Vorteile, insbesondere der ausgezeichneten Vertraglichkeit und guten Verarbeitbarkeit der resultierenden Produkte, werden für die auserer Phase der erfindungsgemässen Dispersion als Polyole lineare oder verzweigte aliphatische Glykole bevorzugt eingesetzt, wobei die auserer Phase der Polysiloxandispersion besonders bevorzugt Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und/oder Neopentylglykol aufweist.

Weiterhin werden als aliphatische Polyole vorzugsweise Glycerin, Trimethylolpropan sowie Zuckeralkohole, besonders Erythrit, Xylit, Mannit und/oder Sorbit, eingesetzt. Ferner kann die auserer Phase als bevorzugte Polyole ein oder mehrere alicyclische Polyole, insbesondere 1,4-Cyclohexandimethanol, und/oder Saccharose aufweisen.

Als polymere Polyole kommen für die auserer Phase vorzugsweise solche mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 20 000 in Frage, wobei das polymere Polyol vorzugsweise ein solches auf der Basis von (Meth-)Acrylsäurealkylenglykolestern ist. Die auserer Phase der erfindungsgemässen Dispersion kann ferner vorzugsweise polymere Polyole

aufweisen, die durch Verseifung oder partielle Verseifung von vinylesterhaltigen Polymeren erhalten werden.

Als Polyether kommen für die äusere Phase vor allem die durch ringöffnende Polymerisation cyclischer Ether in Anwesenheit von Polyolen, z.B. den vorstehend genannten Polyolen, erhältlichen linearen oder verzweigten Polyglykoether in Betracht, von denen wegen ihrer relativ leichten Verfügbarekeit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Polytetramethylenglykol oder deren Copolymere bevorzugt sind.

Als Polyester kommen für die äusere Phase der erfindungsgemäßen Dispersion solche auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren in Betracht, und zwar alle entsprechenden, bei Temperaturen von 20 bis 100 (degree)C flüssigen gesättigten Polyester, vorzugsweise Bernsteinsäureester, Glutarsäureester, Adipinsäureester, Phthalsäureester, Isophthalsäureester, Terephthalsäureester und/oder die Ester der entsprechenden Hydrierungsprodukte, wobei die Alkoholkomponente aus monomeren oder polymeren Polyolen besteht, beispielsweise aus solchen der vorstehend genannten Art.

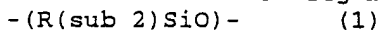
Weitere erfindungsgemäße verwendbare Polyester sind aliphatische Polylactone, bevorzugt (epsilon)-Polycaprolacton, und/oder Polycarbonate, die z.B. durch Polykondensation von Diolen mit Phosgen zugänglich sind. Vorzugsweise werden für die äusere Phase Polykohlensäureester des Bisphenols A mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 100 000 eingesetzt.

Anstelle der vorstehend genannten Polyole, Polyether und gesättigten Polyester können für den erfindungsgemäßen Zweck auch Mischungen der vorgenannten Stoffklassen für die äusere Phase der erfindungsgemäßen Polysiloxandispersion eingesetzt werden. Die Verwendung solcher Mischungen kann z.B. im Hinblick auf eine Verringerung der Glas- bzw. Schmelztemperatur der resultierenden Produkte von Vorteil sein.

Zum Zwecke der Beeinflussung der Viskosität der äusseren Phase, insbesondere der Viskositätserniedrigung oder der Verflüssigung, können den erfindungsgemäßen für die äusere Phase vorgesehenen Polyolen, Polyethern und gesättigten Polyestern bzw. deren Mischungen gegebenenfalls noch geeignete Hilfsstoffe, insbesondere Lösungsmittel, Weichmacher, Verdunner u.dgl., zugesetzt werden.

Die disperse Phase der erfindungsgemäßen Polysiloxandispersion wird aus ein oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen gebildet, wobei die in der äusseren Phase dispergierten Polyorganosiloxan-Teilchen nach der Vernetzung einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50 (mu)m, vorzugsweise von 0,05 bis 10 (mu)m, besonders bevorzugt von 0,07 bis 5 (mu)m und ganz besonders bevorzugt von 0,07 bis 1 (mu)m aufweisen. Diese Polyorganosiloxan-Teilchen besitzen an ihrer Oberfläche reaktive Gruppen, über die sie an die Komponenten der äusseren Phase, nämlich den eingesetzten monomeren oder polymeren Polyolen, Polyglykoethern und/oder Polyestern, chemisch gebunden werden können.

Unter der Vielzahl von verschiedenen dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen werden solche bevorzugt angewendet, die sich von Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel

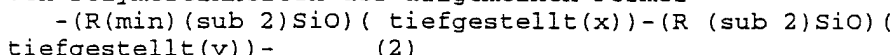


ableiten, in der die beiden einwertigen Reste R, die gleich oder verschieden sein können, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, cycloaliphatische Gruppen mit 4 bis 8 C-Atomen, lineare oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, Phenyl- oder Alkylphenylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen im aliphatischen Rest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch durch Halogene oder Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Amino-, Epoxy-, Alkoxy- oder Alkenyloxygruppen substituiert sein können, Polyether- oder Polyolefingruppen sowie Wasserstoff darstellen, wobei die Gruppen direkt oder über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom mit einem Siliciumatom der Polysiloxankette verbunden sind.

Beispiele für solche Reste R sind Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Dodecyl- und Octadecylgruppen, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cyclooctylgruppen, Vinyl-, Allyl-, Isopropenyl- und 3-Butenylgruppen, Ethylphenyl-, Dodecylgruppen, ferner Gruppen mit Kohlenwasserstoffresten,

die z.T. substituiert sind, beispielsweise durch Halogene, insbesondere Fluor oder Chlor, wie z.B. beim Chlorpropyl- oder beim 1,1,1-Trifluorpropylrest. Zumindest ein Teil der Reste R kann auch aus polymeren Gruppen bestehen, wobei hier insbesondere Polyether, wie Polyethylen-, Polypropylen-, Polybutylen- oder Polyhexamethylenglykol oder Polytetrahydrofuran sowie Mischpolymere aus diesen Ethern, ferner Polyolefine, z.B. Polybutadien, Polyisopren, Polybuten, Polyisobuten u.dgl., in Frage kommen. Schliesslich kann ein Teil der Reste R auch Wasserstoff sein. Es ist auch möglich, Mischungen der vorgenannten Polyorganosiloxane zu verwenden.

Ferner ist es auch ohne weiteres möglich, erfindungsgemas solche Polyorganosiloxane einzusetzen, bei denen verschiedene Reste R im Polymermolekul vorhanden sind. Diese verschiedenen Reste können auch entlang der Siloxanhauptkette statistisch verteilt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemas eingesetzte Polyorganosiloxan ein Blockcopolymeres, bei dem einwertige Reste R(min) und R entlang der Siloxanhauptkette in Blöcken angeordnet sind, die sich von Polymereinheiten der allgemeinen Formel



ableiten, wobei die Reste R(min) und R, die die gleiche Bedeutung wie R haben, voneinander verschieden sind, während die Reste R(min) und R unter sich gleich oder verschieden sein können, und x und y gleich 1 oder ganzzahlige Vielfache davon sind.

Wegen der leichten Verfügbarkeit bei gleichzeitig guter Wirkung sind solche Polyorganosiloxane bevorzugt, bei denen mindestens 50% der Reste R, R(min) bzw. R Methyl- und/oder Phenylgruppen darstellen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Polysiloxandispersionen gemas den Ansprüchen 1 bis 19, das dadurch gekennzeichnet ist, das

(a) eine Emulsion aus 0,1 bis 75 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer, flüssiger Polyorganosiloxane als disperser Phase in 25 bis 99,9 Gew.-% einer auseren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100(grade)C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, Polyestern auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten und mit 0 bis 20 Gew.-% von an sich bekannten Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermitteln, Hartungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der auseren Phase hergestellt wird, in der die Polyorganosiloxantropfen mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50 (mu)m vorliegen, und

(b) eine Vernetzung in den Polyorganosiloxantropfen in an sich bekannter Weise unter Bildung fester Teilchen durchgeführt wird.

Vorzugsweise werden in der Verfahrensstufe (a) 2 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer flüssiger Polyorganosiloxane eingesetzt.

Das mittlere Molekulargewicht der im erfindungsgemasen Verfahren verwendbaren flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane kann in weiten Grenzen variieren und liegt im allgemeinen im Bereich von 800 bis 500 000. Die untere Grenze wird dadurch bestimmt, das mit abnehmendem Molekulargewicht die Vernetzungsdichte der Polyorganosiloxane gröser wird und dadurch dessen Elastizität abnimmt. Dieser Effekt kann allerdings durch Zusatz bifunktioneller Vernetzungsmittel in gewissen Grenzen abgeschwächt werden. Die obere Grenze ist durch die mit steigendem Molekulargewicht zunehmende Viskosität der Polyorganosiloxane gegeben, die die erwünschte feine Verteilung in der flüssigen auseren Phase erschwert. Deshalb werden in Stufe (a) vorzugsweise solche vernetzbaren Polyorganosiloxane oder Polyorganosiloxangemische eingesetzt, die ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 100 000, besonders bevorzugt von 1 200 bis 30 000, aufweisen.

In der erfindungsgemasen Dispersion können die Teilchengrößen der vernetzten Polyorganosiloxane je nach dem mit der Modifizierung angestrebten Eigenschaftsprofil in weiten Grenzen variieren. Da mit

zunehmender mittlerer Teilchengroße die Effektivität der Polyorganosiloxan-Modifizierung immer geringer wird, ist aus wirtschaftlichen Erwägungen heraus ein mittlerer Teilchendurchmesser von maximal 50 ( $\mu$ m) zweckmäßig. Andererseits werden sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Langzeitstabilität der erfindungsgemassen Dispersionen mit abnehmender Teilchengroße ungünstiger, so daß es sich nicht als sinnvoll erwiesen hat, den mittleren Teilchendurchmesser auf kleiner als 0,02 ( $\mu$ m) einzustellen. Dementsprechend werden durch das erfindungsgemasse Verfahren die eingesetzten vernetzbaren flüssigen Polyorganosiloxane in der äußeren Phase so fein verteilt, daß die gebildeten Polysiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50 ( $\mu$ m), vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 10 ( $\mu$ m), besonders bevorzugten Bereich von 0,07 bis 5 ( $\mu$ m) und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,07 bis 1 ( $\mu$ m) besitzen.

Die Teilchengrößenverteilung ist in der Regel nicht kritisch und kann z.B. den bevorzugten oder besonders bevorzugten Bereich vollständig oder nur zu einem Teil umfassen. In vielen Fällen kann es jedoch zur Einstellung bestimmter Eigenschaften sinnvoll sein, eine mehr oder weniger enge Teilchengrößenverteilung zu wählen. Zur Erzielung spezieller Effekte kann auch eine bi- oder trimodale Verteilung angewandt werden.

Die Konzentration der vernetzbaren Polyorganosiloxane in der erfindungsgemassen Dispersion hängt weitgehend von der Art des mit der Modifizierung beabsichtigten Effektes und von der Teilchengroße der Polyorganosiloxane ab. So können u.U. bereits relativ geringe Mengen der vernetzbaren Polysiloxane bis herab zu 0,1 Gew.-% in den erfindungsgemassen Dispersionen ausreichend sein, während die obere Grenze durch die Stabilität der Dispersion und die maximale Raumerfüllung der äußeren Phase gegeben ist und, je nach Dichte, bei maximal 75 Gew.-% liegt.

Das erfindungsgemasse Verfahren kann in verschiedenen Ausführungsformen durchgeführt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß die flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert werden, das mit der eigentlichen äußeren Phase mischbar ist, und das anschließend die erhaltene Dispersion zu der eigentlichen äußeren Phase zugegeben und mit ihr vermischt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen äußeren Phase in geeigneter Weise durchgeführt und gegebenenfalls das erste Dispergiermedium nach Beendigung des Vermischens ganz oder teilweise entfernt wird.

Als erstes Dispergiermedium kommen hierbei nur solche Flüssigkeiten in Frage, deren Anwesenheit im Endprodukt erwünscht oder zumindest nicht störend ist, wie z.B. relativ niedrig siedende Lösungsmittel, Relativverdünner oder Weichmacher, vorzugsweise aber Wasser.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemassen Verfahrens werden die vernetzbaren flüssigen Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert, das mit der eigentlichen äußeren Phase nicht mischbar ist, worauf die erhaltene Dispersion mit der eigentlichen äußeren Phase gemischt und anschließend das erste Dispergiermedium in geeigneter Weise ganz oder teilweise entfernt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen äußeren Phase bzw. dem Abtrennen des ersten Mediums durchgeführt wird.

Als erstes Dispergiermedium kommen bei dieser Ausführungsform des Verfahrens solche Flüssigkeiten in Frage, die sich nach dem Mischen mit den erfindungsgemassen zu modifizierenden Polyolen, Polyethern und Polyestern bzw. deren Mischungen ohne Beeinträchtigung des erwünschten Eigenschaftsbildes in geeigneter Weise wieder entfernen lassen, z.B. durch Abdestillieren. Geeignet hierfür sind niedrigsiedende Lösungsmittel und vorzugsweise Wasser.

Die Verteilung der flüssigen Polyorganosiloxane in der äußeren Phase kann mit für die Herstellung von Emulsionen an sich bekannten Maßnahmen und Hilfsmitteln bewirkt werden, beispielsweise dadurch, daß man eine der beiden Phasen gegebenenfalls gemeinsam mit einem geeigneten Stabilisator vorlegt und die andere Phase zuführt. Die Emulgierung erfolgt mit Hilfe mechanischer Aggregate, die eine hinreichend hohe Scherwirkung in dem zu dispergierenden Medium entfalten, wie z.B. Rührern, Mischern, Knetern,



Dissolvern, Hochdruck- oder Ultraschallhomogenisatoren u.dgl. Es ist auch möglich, zuerst eine grobe Voremulsion der Polyorganosiloxane herzustellen, die dann anschliessend in einem Homogenisier- oder Feinemulgierschritt mit z.B. einer der vorgenannten Aggregate zu einer Emulsion mit der gewünschten Tropfchengrosenverteilung weiterverarbeitet wird.

Falls die zu emulgierenden Polyorganosiloxane keine selbstemulgierenden Eigenschaften aufweisen, ist es erforderlich, bestimmte dispergierend wirkende Mittel zuzusetzen. Eine Selbstemulgierung findet in der Regel nicht statt, wenn die Organogruppen der Polyorganosiloxane Methyl-, Ethyl-, Vinyl- oder Phenylgruppen sind. Dagegen kann mit einer Selbstemulgierung gerechnet werden, wenn zumindest in einem Teil der erfindungsgemas eingesetzten Polyorganosiloxane die Organogruppen langerkettige Polyether-, Polyester- oder aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind.

Als Stabilisatoren können die für die Herstellung von Silikon-Emulsionen an sich bekannten anionischen, kationischen oder nichtionogenen Emulgatoren und Tenside verwendet werden. Ihre Auswahl richtet sich naturgemäss nach der äusseren Phase, in der die Polyorganosiloxane emulgiert werden sollen und kann vom Fachmann nach einigen orientierenden Vorversuchen getroffen werden. Zur Erzielung besonders stabiler Emulsionen können auch Kombinationen verschiedener Stabilisatoren verwendet werden.

Wie bereits oben erwähnt, übt die durchschnittliche Teilchengrösse bzw. die Teilchengrosenverteilung der Polyorganosiloxan-Teilchen einen deutlichen Einfluss auf die Effektivität der Polyorganosiloxan-Modifizierung und Verarbeitbarkeit und Langzeitstabilität der erfindungsgemas hergestellten Dispersionen aus. Es ist daher wichtig, das Teilchengrösse und Teilchengrosenverteilung in den erfindungsgemas Dispersionen in der gewünschten und erforderlichen Weise gesteuert werden können. Dies kann in an sich bekannter Weise z.B. durch Auswahl und Konzentration des bzw. der Stabilisatoren erfolgen. Um die gewünschten feinteiligen Emulsionen zu erhalten, wird man besonders wirksame Emulgatoren in höherer Konzentration, z.B. in einer Menge von 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polyorganosiloxans, einsetzen. Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Teilchengrösse bzw. der Teilchengrosenverteilung besteht darin, das man die beim Emulgiervorgang aufgewendete mechanische Energie variiert, da bekanntlich die mittlere Teilchengrösse mit zunehmender Emulgierenergie abnimmt. Die für den erfindungsgemas Zweck vorteilhaften Teilchengrosen bzw. Teilchengrosenverteilungen der Polyorganosiloxan-Teilchen lassen sich daher durch gezielte Variation der Emulgierbedingungen und/oder der Auswahl und Konzentration der Stabilisatoren einstellen. Will man für spezifische Effekte eine di-, tri- oder multimodale Teilchengrosenverteilung haben, so kann diese beispielsweise durch Mischen verschiedener unimodal verteilter Emulsionen oder ,Suspensionen eingestellt werden.

Die Temperatur, bei der die Emulgierung stattfindet, ist unkritisch und wird sich in der Regel nach der Viskosität der verwendeten Polyole, Polyether und Polyester bzw. deren Mischungen richten. Falls möglich, wird man aus Gründen der Energieeinsparung bei Raumtemperatur oder wenig darüber den Emulgiervorgang durchführen, es kann aber auch sein, das bei hohen Viskositäten der verwendeten äusseren Phase das Emulgieren bei höheren Temperaturen, z.B. bis zu 150(grade)C, durchgeführt werden muss.

Nachdem der Emulgiervorgang durchgeführt worden ist, erfolgt in Verfahrensstufe (b) des erfindungsgemas Verfahrens die Vernetzung in den Polyorganosiloxan-Tropfchen in an sich bekannter Weise unter Bildung fester Teilchen.

In welcher Weise bzw. nach welchem Mechanismus die flüssigen Polyorganosiloxane vernetzt werden, ist unkritisch, solange gewährleistet ist, das durch die Vernetzungsreaktion die feine Verteilung der Polysiloxanteilchen nicht wesentlich gestört wird und das in der äusseren Phase keine oder nur unwesentliche Vernetzungsreaktionen stattfinden. Unter dieser Voraussetzung stehen dem Fachmann eine grosse Zahl unterschiedlicher Möglichkeiten zur Vernetzung von Polyorganosiloxanen zur Verfügung, wie sie z.B. in der bereits zitierten Monographie "Chemie und Technologie der Silikone" zu finden sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemas Verfahrens werden die flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst mit

Vernetzungsmitteln und/oder Katalysatoren versetzt und erst dann in der äußeren Phase emulgiert, wobei die Bedingungen so gewählt werden, dass der Übergang der Polysiloxan-Teilchen vom flüssigen in den festen Zustand erst nach Beendigung des Emulgiervorganges erfolgt.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden erst nach Bildung der Polyorganosiloxan-Emulsion geeignete Vernetzungsmittel und/oder Katalysatoren zugesetzt, durch die die Vernetzung der flüssigen Polyorganosiloxan-Teilchen bewirkt wird.

Die Vernetzung der Polysiloxan-Tropfchen zu festen Teilchen kann insbesondere durch an sich bekannte Additions- und Kondensationsverfahren erfolgen. Werden als vernetzbare flüssige Polyorganosiloxane solche verwendet, die nach dem Additionsmechanismus vernetzen, dann werden als Vernetzer in der Regel Polyorganohydrogensiloxane, die eine ausreichende Anzahl von Si-H-Bindungen enthalten, z.B. Polymethylhydrogensiloxan, und als Katalysatoren Edelmetalle der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente bzw. deren Verbindungen zugesetzt. Die Additionsvernetzung findet meist bei erhöhten Temperaturen, z.B. zwischen 60 und 140(°C), in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators statt.

Werden als vernetzbare flüssige Polyorganosiloxane solche verwendet, die nach dem Kondensationsmechanismus vernetzen, so können als Vernetzer z.B. Silane mit hydrolysierbaren SiO- oder SiN-Bindungen eingesetzt werden. Solche Vernetzer sind z.B. Methyltriacetoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyl-tris(butanonoximino)silan, Methyltris(cyclohexylamino)silan u.dgl. Es können aber auch als Vernetzer hydrolysierbare Gruppen enthaltende Verbindungen anderer Elemente, z.B. Tetraäthyltitanat, oder Si-H-Bindungen enthaltende Polyorganohydrogensiloxane eingesetzt werden. Als Katalysatoren können, falls erforderlich, die für kondensationsvernetzende Polyorganosiloxane bekannten Schwermetallverbindungen, z.B. Zinn(II)octoat oder Dibutylzinndilaurat, verwendet werden.

Der Zeitpunkt, zu dem die Vernetzung der flüssigen Polyorganosiloxan-Tropfchen stattfindet, ist unkritisch und kann so gesteuert werden, dass die Vernetzung zu dem gewünschten Zeitpunkt eintritt, beispielsweise unmittelbar nach dem Emulgieren oder aber auch längere Zeit danach, z.B. einige Monate später. Dies gilt auch für die oben erwähnten bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Wie bereits erwähnt, wird die Vernetzung der flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane in der Regel durch Zugabe von Vernetzern und/oder Katalysatoren bewirkt. Werden die Vernetzer und/oder Katalysatoren bereits vor dem Emulgieren zugesetzt, muss deren Auswahl natürlich so erfolgen, dass die Vernetzungsreaktion nicht schon unter den während des Emulgierens herrschenden Bedingungen erfolgt, was möglicherweise den Emulsionsprozess behindern würde, sondern im wesentlichen erst nach Beendigung des Emulgierens, d.h. zu einem späteren, vorbestimmten Zeitpunkt, stattfindet.

Die Vernetzungszeit, d.h. die Zeit, innerhalb der die Polysiloxan-Teilchen praktisch vollständig vernetzen, kann durch den Fachmann an sich bekannte Maßnahmen eingestellt werden. So kann die Vernetzungszeit bei Kondensationsvernetzungen z.B. durch die Auswahl und Konzentration des Katalysators, bei Additionsvernetzungen z.B. durch Zugabe eines temporär wirkenden Inhibitors, beispielsweise eines kurzkettigen Alkinols, festgelegt werden. Durch geeignete Auswahl des Vernetzers und/oder Katalysators kann die Vernetzungszeit bei Raumtemperatur sehr groß sein, z.B. einige Tage oder Wochen betragen. In solchen Fällen besteht die Möglichkeit, die flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane bereits einige Zeit vor dem Emulgieren mit den Vernetzern und/oder Katalysatoren zu vermischen. Die Vernetzung wird dann zu dem gewünschten Zeitpunkt durch eine Temperaturerhöhung während oder nach dem Emulgieren ausgelöst.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxandispersionen sind zur Herstellung von silikonmodifizierten Polyurethanen, Polyharzstoffen, gesättigten Polyester und Polycarbonaten sehr gut geeignet. Sie verleihen diesen Polymeren ausgezeichnete physikalische und chemische Eigenschaften, insbesondere eine deutlich verbesserte thermische Stabilität, eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur (bis -100(°C)), eine hohe Abriebfestigkeit, eine sehr gute Witterungsbeständigkeit, sehr niedrige Oberflächenspannung

sowie gute elektrische Eigenschaften. Darüberhinaus werden die Dampfungseigenschaften der modifizierten Polymeren wesentlich verbessert. Dementsprechend lassen sich die erfindungsgemäßen Polysiloxandispersionen als Vorprodukte vorteilhaft zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen, gesättigten Polyestern und Polycarbonaten verwenden, beispielsweise zu Formartikeln, Folien, Beschichtungen, Vergussmassen u.dgl. Auch die Verarbeitungseigenschaften der erhaltenen Polymeren werden in vielen Fällen deutlich verbessert.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele weiter erläutert, ohne dass ihr Umfang dadurch in irgendeiner Weise eingeschränkt werden soll. Alle angegebenen Teile und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

100 Teile eines handelsüblichen Polypropylenglykols mit einem Molekulargewicht von ca. 2000 wurden bei Raumtemperatur mit 5 Teilen eines Stabilisators vermischt, der auf bekannte Weise durch Hydrosilylierung aus 70 % eines Trimethylsilyl-endgestoppten Co-Aquilibrates aus cyclischen Dimethyl- und Methylhydrogensiloxanen und 30% eines mit Allylalkohol als Startmolekül hergestellten Polypropylenglykolethers erhalten wurde.

Zu dieser Mischung wurden unter Rühren mit einer Drehzahl von 500 min(sup -)(sup 1) innerhalb von 1 Std. 20 Teile eines Gemisches aus

80% eines Hydroxyl-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 2000 mPa.s und

20% eines Trimethylsilyl-endgestoppten Polymethylphenylsiloxans mit einer Viskosität von 800 mPa.s

zulaufen gelassen. Es bildete sich eine weisse Emulsion von Polyorganosiloxanen in Polyether, die mit 1 Teil Methyltris(butanonoximino)silan und 0,01 Teilen Dibutylzinndilaurat versetzt und die Gesamtmischung erneut 5 Min. lang gerührt wurde. Die Untersuchung in einem Lichtmikroskop ergab, dass die erhaltene Dispersion vernetzte Polyorganosiloxan-Teilchen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 3 ( $\mu$ )m enthielt.

#### Beispiel 2

100 Teile Ethanol wurden mit 10 Teilen eines Stabilisators gemischt, der in analoger Weise wie in Beispiel 1 zusammengesetzt war mit dem Unterschied, dass anstelle des Polypropylenglykolethers ein Polyethylenglykolether verwendet wurde. Zu der erhaltenen, auf 50(°)C erwärmten Mischung wurden unter Rühren 60 Teile eines Dimethylvinyl-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 5000 mPa.s hinzugefügt. Anschließend wurde die erhaltene Mischung 5 Min. mit einem Ultra-Turrax-Homogenisiergerät behandelt. Die erhaltene weisse Emulsion wurde mit 1 Teil eines Polymethylhydrogensiloxans mit einer Viskosität von 60 mPa.s und 0,6 Teilen einer 1%igen Lösung von Hexachlorplatinsäure in Ethanol versetzt und weitere 5 Min. gerührt. Nach etwa 2 Std. waren die Polydimethylsiloxan-Teilchen vernetzt. Die erhaltene Suspension wurde anschließend mit 1000 Teilen 1,2-Propylenglykol vermischt.

#### Beispiel 3

Eine Mischung von 50 Teilen Neopentylglykol, 25 Teilen Trimethylolpropan und 25 Teilen eines Polytetramethylenglykolethers (Molekulargewicht 1000) wurde mit 25 Teilen des Stabilisators aus Beispiel 1 versetzt und unter Rühren auf 70(°)C erwärmt. Anschließend wurden 50 Teile einer Mischung aus

90% Hydroxyl-endgestopptem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 4000 mPa.s und

10% ( $\gamma$ )-Aminopropyltriethoxysilan

zu der vorherigen Mischung zugefügt und die Gesamtmischung mit einem Ultra-Turrax-Homogenisiergerät 5 Min. lang behandelt. Die so erhaltene Emulsion wurde mit 1 Teil Tetraethoxysilan versetzt und diese Mischung 1 Std. lang gerührt. 10 Teile der so erhaltenen Suspension wurden mit 60 Teilen Polypropylenglykol (Molekulargewicht 2000) und 20 Teilen 4,4(min)-Diphenylmethandiisocyanat vermischt, worauf eine exotherme Reaktion stattfand und das Gemisch zu einem Polyurethanelastomer aushärtete.

Eine Bruchfläche des erhaltenen Elastomeren wurde nach Bedampfen mit

Gold im Rasterelektronenmikroskop untersucht und eine Teilchengrosenverteilung der vernetzten Polydimethylsiloxan-Teilchen festgestellt, die zwischen 0,07 und 0,5 ( $\mu$ m) lag. Die Oberfläche des Polyurethanelastomeren war erheblich glatter als die eines gleichartigen Polyurethans ohne Zusatz von vernetztem Polydimethylsiloxan.

#### Beispiel 4

100 Teile entmineralisiertes Wasser wurden mit 10 Teilen eines Alkylpolyethylenglykolethers mit 12 EO-Gruppen und einem C(sub 1)(sub 2) - bis C(sub 1)(sub 8)-Alkylrest im Molekül vermischt. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren 60 Teile einer Mischung aus

96% Hydroxyl-endgestopptem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2000 mPa.s,

3,9% Methyltriethoxysilan und

0,1% Dibutylzinndilaurat

in einem Zeitraum von 20 Min. zugefügt. Die resultierende Mischung wurde 5 Min. mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator behandelt und die dabei erhaltene Emulsion 2 Std. lang auf einer Temperatur von 70(°C) gehalten.

10 Teile dieser Suspension wurden mit 100 Teilen eines Polyesters aus Adipinsäure und Ethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 und einer OH-Zahl von 55 bei einer Temperatur von 80(°C) vermischt und das Wasser durch Vakuumdestillation entfernt. In der resultierenden Suspension von Polydimethylsiloxan-Teilchen in dem Polyester wurde die Teilchengrosenverteilung lichtmikroskopisch mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,5 bis 1 ( $\mu$ m) bestimmt.

#### Beispiel 5

a) 100 Teile eines handelsüblichen Polypropylenglykols, das mit Trimethylolpropan als Startmolekül hergestellt worden war und ein OH-Äquivalentgewicht von 140 aufwies, wurden mit 50 Teilen eines Stabilisators vermischt, der dem in Beispiel 1 aufgeführten entsprach mit dem Unterschied, das anstelle von Polypropylenglykol ein Gemisch aus 60 Teilen Polypropylenglykol und 40 Teilen Polyethylenglykol verwendet wurden. Zu dieser Mischung wurden anschließend unter Rühren 150 Teile eines Gemisches aus

96% eines Hydroxyl-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 2000 mPa.s und

4% Methyltriethoxysilan

zugefügt und mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator behandelt. Zu der erhaltenen Emulsion wurden 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat zugefügt, worauf sie durch Vernetzen des Polysiloxans eine Dispersion von Polyorganosiloxan-Elastomeren in dem Polypropylenglykol bildete.

b) Durch Vermischen der unter a) erhaltenen Dispersion mit unterschiedlichen Mengen eines Polypropylenglykols (Molekulargewicht 2000) sowie der jeweils stöchiometrischen Menge an Diphenylmethandiisocyanat (MDI) wurden erfindungsgemäß modifizierte Polyurethan(PU)-Elastomere mit unterschiedlichen Gehalten an Polysiloxanen hergestellt und die nachfolgend aufgeführten Eigenschaften gemessen. Zum Vergleich wurden dieselben Messungen auch an einem reinen Polyorganosiloxan-Elastomeren (d.h. 100% Polysiloxangehalt), das die gleiche Zusammensetzung besaß wie unter Beispiel 5 a) angegeben, sowie an einem reinen PU-Elastomeren (d.h. Polysiloxangehalt 0%), das statt des Polysiloxan-Elastomeren ein Polypropylenglykol (Molekulargewicht 4000) enthielt, durchgeführt.

b(sub 1)) Messung der Zugfestigkeit mit einer Zugprüfmaschine nach DIN 53504.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 enthalten und zeigen, daß durch die erfindungsgemäße Modifizierung eine deutliche Verbesserung der Zugfestigkeit des nicht modifizierten Polyurethans erreicht werden kann, obwohl die Festigkeit des reinen Polysiloxan-Elastomeren weit schlechter ist. (Tabelle weglassen)

b(sub 2)) Bestimmung der mechanischen Dämpfung durch Messung der Spannungsrelaxation nach uniaxialer Zugdeformation.

Eine einfache, aber aussagekräftige Methode zur Ermittlung der mechanischen Dämpfung eines Elastomeren ist die Bestimmung der Spannungsrelaxation bei konstanter Deformation. Die Messungen wurden an den gleichen Proben 1 bis 5 (siehe Beispiel 5, b(sub 1))) in der Weise

durchgeföhrt, das der nach Anlegen einer uniaxialen Zugdeformation von 100% eingetretene Spannungsabfall 30 Sek. ermittelt wurde. Die Mesergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt und zeigen eine wesentliche Erhöhung der Spannungsrelaxation (ausgedruckt in % des Wertes unmittelbar nach Deformation) gegenüber den beiden unmodifizierten Elastomeren (Proben 1 und 5). (Tabelle weglassen)

b(sub 3)) Verbesserung der thermischen Beständigkeit durch Polyorganosiloxan-Modifizierung.

Zur Demonstration der Verbesserung der thermischen Beständigkeit der mit Hilfe der erfindungsgemassen Polyorganosiloxandispersionen hergestellten modifizierten Polymere wurden die Proben Nr. 1 und 4 insgesamt 3 Wochen bei 150(degree)C gelagert. Nach bestimmten Zeiten wurde als Mas für den thermischen Abbau die Reisdehnung gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt und zeigen, das der durch die Temperaturbelastung eingetretene Abfall der Reisdehnung und damit des elastomeren Charakters der Probekörper bei dem silikonmodifizierten Polyurethan deutlich geringer ist als beim nicht modifizierten Polyurethan. (Tabelle weglassen)

#### Beispiel 6

Es wurden durch Vermischen einer polysiloxanmodifizierten Polypropylenglykol-Dispersion, die die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 5 a) aufwies, mit jeweils stochiometrischen Mengen an Isophorondiisocyanat Probekörper hergestellt, an denen bei verschiedenen Mesfrequenzen Dielektrizitätskonstanten (DK), Verlustwinkel ( $\tan(\delta)$ ) und spezifische Widerstände gemessen wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst und zeigen die deutliche Verbesserung, d.h. Reduzierung der Dielektrizitätskonstanten und des Verlustwinkels bzw. eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes infolge der erfindungsgemassen Modifizierung mit Polysiloxanen. (Tabelle weglassen)

Die gleichen Messungen wurden auch bei höheren Frequenzen durchgeföhrt, und zwar bis zu 10 MHz. Dabei wurden die in Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse ohne Ausnahme bestätigt.

#### Beispiel 7

100 Teile Polytetramethylenglykol (Molekulargewicht 1000),  
50 Teile OH-endgestopptes Polydimethylsiloxan mit 10 000 mPa.s,  
3 Teile Aminopropylmethyldiethoxysilan,  
2 Teile Tetraethoxysilan und  
12 Teile des Stabilisators aus Beispiel 1

wurden bei Raumtemperatur miteinander vermischt und mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator behandelt. Nach 2-tägigem Stehenlassen erhielt man eine Dispersion von vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen in dem Polytetramethylenglykol.

Unter Verwendung dieser erfindungsgemassen Polyorganosiloxan-Dispersion wurden Polyurethan-Probekörper wie folgt hergestellt:

6 Teile der Polyorganosiloxan-Dispersion,  
3 Teile Diphenylmethandiisocyanat,  
91 Teile eines handelsüblichen Polytetramethylenglykol-Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 7,9%, und  
8 Teile 1,4-Butandiol

wurden bei einer Temperatur von 60(degree)C gemischt, etwa 3 Min. gerührt, dann auf 100(degree)C erwärmt, in eine auf 110(degree)C vorgeheizte Form gegossen und bei 110(degree)C 16 Std. lang gehärtet. Es wurde ein äußerst zahes Elastomeres mit einem Gehalt von rund 3% Silikonelastomeren und mit einer Härte nach Shore A von 85 erhalten.

Zu Vergleichszwecken wurde in gleicher Weise ein Polyurethan-Probekörper ohne die erfindungsgemasse Dispersion und ohne Diphenylmethandiisocyanat hergestellt.

Die unter Verwendung der erfindungsgemassen Dispersion hergestellten Prüfkörper besaßen einen wesentlich glatteren "Griff", d.h. einen geringeren Reibungskoeffizienten. Dies wurde durch Messung des Reibbeiwertes (Messung in Anlehnung an die Lieferspezifikation Nr. 5306 der Firma Daimler Benz) bestätigt, der für den nicht modifizierten Probekörper 0,39 und für einen erfindungsgemassen modifizierten Probekörper 0,30 betrug.

Ferner wurde der Abrieb der Probekörper nach DIN 53516 gemessen. Die Messung ergab bei dem nicht modifizierten Probekörper einen Abrieb von 320

mg und bei dem erfindungsgemas modifizierten Probekörper einen Abrieb von nur 170 mg. Der mit Hilfe der erfindungsgemassen Polyorganosiloxandispersion hergestellte Probekörper besaß demnach eine um fast 50% bessere Abriebfestigkeit als der nicht modifizierte Probekörper.

Ferner wurden an beiden Probekörpern Reißfestigkeits- und Reißdehnungsmessungen durchgeführt, die im Rahmen der Mesgenauigkeit zu identischen Werten führten.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Oberflächeneigenschaften der erfindungsgemas modifizierten Polymeren gegenüber unmodifizierten Polymeren deutlich verbessert sind.

## Specification

EP 407834\_B1

Die Erfindung betrifft eine Polysiloxandispersion, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Vorprodukt zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen.

Kombinationsprodukte von Polyorganosiloxanen mit kohlenstofforganischen Verbindungen, z.B. Polyolen, Polyethern und Polyestern, sind bereits bekannt. Hierbei handelt es sich jedoch in der Regel um Copolymere, bei denen Polysiloxanketten mit dem kohlenstofforganischen Polymer hauptvalenzmäßig verknüpft sind. Solche Produkte werden in der Monographie "Chemie und Technologie der Silikone" von W. Noll, Weinheim/Bergstrasse 1968, Seiten 317ff. beschrieben. Ferner sind aus DE-A-25 12 632 Copolymere aus Diolen und Polyolen mit Polyorganosiloxanen bekannt. Man erhält Polysiloxanole, die zum Modifizieren von Urethan- oder Epoxidharzen vorgeschlagen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei dieser Art der Modifizierung die Polysiloxane homogen, d.h. molekulardispers in dem Polymeren verteilt sind, was sich häufig nachteilig auf die mechanische Festigkeit und die Chemikalienbeständigkeit der resultierenden Kunststoffe auswirkt.

Ferner sind Kombinationen von Polyorganosiloxanen mit Polyethern oder Polyestern bekannt, die disperse Systeme bilden, bei denen die Polyorganosiloxan-Komponente die äußere Phase und die kohlenstofforganische Komponente die disperse Phase bilden. So sind aus EP-A-0058340 organische Mehrkomponentendispersionen bekannt, die aus Polyorganosiloxan-Polyether-Polyester-Pfropfcopolymeren als disperser Phase und Polyorganosiloxanen als äußerer Phase bestehen. Hierbei handelt es sich demnach um modifizierte Polyorganosiloxane und nicht um polyorganosiloxan-modifizierte Polyether oder Polyester.

In EP-A-0304946 wird ein Zusatzmaterial aus feinzerteiltem Silikonkautschuk mit einem Teilchendurchmesser von 1 µm oder weniger beschrieben, das durch Dispergieren einer hartbaren Silikonkautschukzusammensetzung, die ein spezifisches Silan oder dessen partielle Hydrolyseprodukte in freier Form oder chemisch an den Silikonkautschuk gebunden enthält, in Wasser hergestellt wird. Das Silan besitzt einen endständigen ungesättigten Alkenylrest, gegebenenfalls mit einer funktionellen Gruppe, wie Epoxy-, Amino-, Acryloxy-, Methacryloxy- oder Mercapto-Gruppe. Dieses Zusatzmaterial soll zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften organischen Harzen und Synthesekautschuken beigemischt werden.

Schließlich sind aus DE-A-36 34 084 Suspensionen mit elastomeren Polyorganosiloxanen als disperser Phase und Reaktionsharzen, die zu Duroplasten verarbeitbar sind, als äußerer Phase bekannt, die z.B. als Vorprodukte zur Herstellung von duroplastischen Formmassen, Isolierstoffen und Schichtpresstoffen geeignet sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete silikonhaltige Vorprodukte zu schaffen, die mit zahlreichen Kunststofftypen gut verträglich sind, eine gute Verarbeitbarkeit gewährleisten und vielgestaltige Anwendungsmöglichkeiten eröffnen, so daß mit ihrer Hilfe sehr verschiedenartige silikonmodifizierte Kunststoffe, und zwar sowohl

thermoplastische als auch duroplastische und elastomere Kunststoffe, mit verbesserten physikalischen und chemischen Eigenschaften hergestellt werden können. Hierbei sollen erwünschte Eigenschaften der Silikone, wie thermische Stabilität, bei den resultierenden Kunststoffen erhalten bleiben, während unerwünschte Eigenschaften der Silikone, wie geringe mechanische Festigkeit, in den silikonmodifizierten Kunststoffen möglichst nicht vorliegen sollen. Gleichzeitig sollen die charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der zu modifizierenden Kunststoffe nicht oder möglichst wenig beeinträchtigt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemas gelöst durch eine Polysiloxandispersion, die gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an

(a) 25 bis 99,9 Gew.-% einer auseren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100(grade)C flussigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten,

(b) 0,1 bis 75 Gew.-% einer dispersen Phase aus ein oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen, wobei die vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 50 ( $\mu$ m) aufweisen, und

(c) 0 bis 20 Gew.-% an Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermitteln, Hartungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der auseren Phase.

Es wurde überraschend festgestellt, das die erfindungsgemas vorgeschlagene, spezifisch zusammengesetzte Polysiloxandispersion als Vorprodukt sehr vielseitig einsetzbar ist, weil sie eine ausgezeichnete Vertraglichkeit mit zahlreichen Kunststofftypen besitzt und diesen die vorteilhaften Eigenschaften der Silikone verleiht, ohne das dabei die diesen Kunststoffen selbst innewohnenden erwünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich beeinträchtigt werden. So lassen sich mit der erfindungsgemasen Polysiloxandispersion silikonmodifizierte thermoplastische, duroplastische oder elastomere Kunststoffe mit für die Praxis wertvollen Eigenschaftskombinationen und mit sehr guter Verarbeitbarkeit herstellen, wie nachfolgend im einzelnen dargelegt wird.

Als monomere Polyole können für den erfindungsgemasen Zweck eine Vielzahl bekannter Verbindungen eingesetzt werden. Wegen der leichten Verfügbarkeit und der Vorteile, insbesondere der ausgezeichneten Vertraglichkeit und guten Verarbeitbarkeit der resultierenden Produkte, werden für die ausere Phase der erfindungsgemasen Dispersion als Polyole lineare oder verzweigte aliphatische Glykole bevorzugt eingesetzt, wobei die ausere Phase der Polysiloxandispersion besonders bevorzugt Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und/oder Neopentylglykol aufweist.

Weiterhin werden als aliphatische Polyole vorzugsweise Glycerin, Trimethylolpropan sowie Zuckeralkohole, besonders Erythrit, Xylit, Mannit und/oder Sorbit, eingesetzt. Ferner kann die ausere Phase als bevorzugte Polyole ein oder mehrere alicyclische Polyole, insbesondere 1,4-Cyclohexandimethanol, und/oder Saccharose aufweisen.

Als polymere Polyole kommen für die ausere Phase vorzugsweise solche mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 20 000 in Frage, wobei das polymere Polyol vorzugsweise ein solches auf der Basis von (Meth-)Acrylsaurealkylenglykolestern ist. Die ausere Phase der erfindungsgemasen Dispersion kann ferner vorzugsweise polymere Polyole aufweisen, die durch Verseifung oder partielle Verseifung von vinylesterhaltigen Polymeren erhalten werden.

Als Polyether kommen für die ausere Phase vor allem die durch ringöffnende Polymerisation cyclischer Ether in Anwesenheit von Polyolen, z.B. den vorstehend genannten Polyolen, erhaltlichen linearen oder verzweigten Polyglykolethern in Betracht, von denen wegen ihrer relativ leichten Verfügbarkeit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Polytetramethylenglykol oder deren Copolymere bevorzugt sind.

Weiter zu verwenden sind aliphatische Polylactone, bevorzugt ( $\epsilon$ )-Polycaprolacton, und/oder Polycarbonate, die z.B. durch Polykondensation von Diolen mit Phosgen zugänglich sind. Vorzugsweise

werden für die äusere Phase Polykohlen-säureester des Bisphenols A mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 100 000 eingesetzt.

Es können für den erfindungsgemäßen Zweck auch Mischungen der vorgenannten Stoffklassen für die äusere Phase der erfindungsgemäßen Polysiloxandispersion eingesetzt werden. Die Verwendung solcher Mischungen kann z.B. im Hinblick auf eine Verringerung der Glas- bzw. Schmelztemperatur der resultierenden Produkte von Vorteil sein.

Zum Zwecke der Beeinflussung der Viskosität der äusseren Phase, insbesondere der Viskositätserniedrigung oder der Verflüssigung, können den erfindungsgemäßen für die äusere Phase vorgesehenen Substanzen bzw. deren Mischungen gegebenenfalls noch geeignete Hilfsstoffe, insbesondere Lösungsmittel, Weichmacher, Verdünner u.dgl., zugesetzt werden.

Die disperse Phase der erfindungsgemäßen Polysiloxandispersion wird aus ein oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen gebildet, wobei die in der äusseren Phase dispergierten Polyorganosiloxan-Teilchen nach der Vernetzung einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50 ( $\mu$ m), vorzugsweise von 0,05 bis 10 ( $\mu$ m), besonders bevorzugt von 0,07 bis 5 ( $\mu$ m) und ganz besonders bevorzugt von 0,07 bis 1 ( $\mu$ m) aufweisen. Diese Polyorganosiloxan-Teilchen besitzen an ihrer Oberfläche reaktive Gruppen, über die sie an die Komponenten der äusseren Phase chemisch gebunden werden können.

Unter der Vielzahl von verschiedenen dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen werden solche bevorzugt angewendet, die sich von Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel

(Chemische formel weglassen)

ableiten, in der die beiden einwertigen Reste R, die gleich oder verschieden sein können, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, cycloaliphatische Gruppen mit 4 bis 8 C-Atomen, lineare oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, Phenyl- oder Alkylphenylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen im aliphatischen Rest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch durch Halogene oder Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Amino-, Epoxy-, Alkoxy- oder Alkenyloxygruppen substituiert sein können, Polyether- oder Polyolefingruppen sowie Wasserstoff darstellen, wobei die Gruppen direkt oder über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom mit einem Siliciumatom der Polysiloxankette verbunden sind.

Beispiele für solche Reste R sind Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Dodecyl- und Octadecylgruppen, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cyclooctylgruppen, Vinyl-, Allyl-, Isopropenyl- und 3-Butenylgruppen, Ethylphenyl-, Dodecylgruppen, ferner Gruppen mit Kohlenwasserstoffresten, die z.T. substituiert sind, beispielsweise durch Halogene, insbesondere Fluor oder Chlor, wie z.B. beim Chlorpropyl- oder beim 1,1,1-Trifluorpropylrest. Zumindest ein Teil der Reste R kann auch aus polymeren Gruppen bestehen, wobei hier insbesondere Polyether, wie Polyethylen-, Polypropylen-, Polybutylen- oder Polyhexamethylenglykol oder Polytetrahydrofuran sowie Mischpolymere aus diesen Ethern, ferner Polyolefine, z.B. Polybutadien, Polyisopren, Polybuten, Polyisobuten u.dgl., in Frage kommen. Schließlich kann ein Teil der Reste R auch Wasserstoff sein. Es ist auch möglich, Mischungen der vorgenannten Polyorganosiloxane zu verwenden.

Ferner ist es auch ohne weiteres möglich, erfindungsgemäß solche Polyorganosiloxane einzusetzen, bei denen verschiedene Reste R im Polymermolekül vorhanden sind. Diese verschiedenen Reste können auch entlang der Siloxanhauptkette statistisch verteilt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäß eingesetzte Polyorganosiloxan ein Blockcopolymeres, bei dem einwertige Reste R' und R'' entlang der Siloxanhauptkette in Blöcken angeordnet sind, die sich von Polymereinheiten der allgemeinen Formel

(Chemische formel weglassen)

ableiten, wobei die Reste R' und R'', die die gleiche Bedeutung wie R haben, voneinander verschieden sind, während die Reste R' und R'' unter



sich gleich oder verschieden sein können, und x und y gleich 1 oder ganzzahlige Vielfache davon sind.

Wegen der leichten Verfügbarkeit bei gleichzeitig guter Wirkung sind solche Polyorganosiloxane bevorzugt, bei denen mindestens 50% der Reste R, R' bzw. R'' Methyl- und/oder Phenylgruppen darstellen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Polysiloxandispersionen gemas den Ansprüchen 1 bis 11, das dadurch gekennzeichnet ist, das

(a) eine Emulsion aus 0,1 bis 75 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer, flüssiger Polyorganosiloxane als disperser Phase in 25 bis 99,9 Gew.-% einer auseren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100(grade)C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten und mit 0 bis 20 Gew.-% von an sich bekannten Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiemitteln, Hartungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der auseren Phase hergestellt wird, in der die Polyorganosiloxantropfchen mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50 ( $\mu$ m) vorliegen, und

(b) eine Vernetzung in den Polyorganosiloxantropfchen in an sich bekannter Weise unter Bildung fester Teilchen durchgeführt wird.

Vorzugsweise werden in der Verfahrensstufe (a) 2 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer flüssiger Polyorganosiloxane eingesetzt.

Das mittlere Molekulargewicht der im erfindungsgemasen Verfahren verwendbaren flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane kann in weiten Grenzen variieren und liegt im allgemeinen im Bereich von 800 bis 500 000. Die untere Grenze wird dadurch bestimmt, das mit abnehmendem Molekulargewicht die Vernetzungsdichte der Polyorganosiloxane groser wird und dadurch dessen Elastizität abnimmt. Dieser Effekt kann allerdings durch Zusatz bifunktionaler Vernetzungsmittel in gewissen Grenzen abgeschwächt werden. Die obere Grenze ist durch die mit steigendem Molekulargewicht zunehmende Viskosität der Polyorganosiloxane gegeben, die die erwünschte feine Verteilung in der flüssigen auseren Phase erschwert. Deshalb werden in Stufe (a) vorzugsweise solche vernetzbaren Polyorganosiloxane oder Polyorganosiloxangemische eingesetzt, die ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 100 000, besonders bevorzugt von 1 200 bis 30 000, aufweisen.

In der erfindungsgemasen Dispersion können die Teilchengrosen der vernetzten Polyorganosiloxane je nach dem mit der Modifizierung angestrebten Eigenschaftsprofil in weiten Grenzen variieren. Da mit zunehmender mittlerer Teilchengroße die Effektivität der Polyorganosiloxan-Modifizierung immer geringer wird, ist aus wirtschaftlichen Erwägungen heraus ein mittlerer Teilchendurchmesser von maximal 50 ( $\mu$ m) zweckmasig. Andererseits werden sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Langzeitstabilität der erfindungsgemasen Dispersionen mit abnehmender Teilchengroße ungünstiger, so das es sich nicht als sinnvoll erwiesen hat, den mittleren Teilchendurchmesser auf kleiner als 0,02 ( $\mu$ m) einzustellen. Dementsprechend werden durch das erfindungsgemase Verfahren die eingesetzten vernetzbaren flüssigen Polyorganosiloxane in der auseren Phase so fein verteilt, das die gebildeten Polysiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50 ( $\mu$ m), vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 10 ( $\mu$ m), besonders bevorzugten Bereich von 0,07 bis 5 ( $\mu$ m) und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,07 bis 1 ( $\mu$ m) besitzen.

Die Teilchengrosenverteilung ist in der Regel nicht kritisch und kann z.B. den bevorzugten oder besonders bevorzugten Bereich vollständig oder nur zu einem Teil umfassen. In vielen Fällen kann es jedoch zur Einstellung bestimmter Eigenschaften sinnvoll sein, eine mehr oder weniger enge Teilchengrosenverteilung zu wählen. Zur Erzielung spezieller Effekte kann auch eine bi- oder trimodale Verteilung angewandt werden.

Die Konzentration der vernetzbaren Polyorganosiloxane in der erfindungsgemasen Dispersion hängt weitgehend von der Art des mit der Modifizierung beabsichtigten Effektes und von der Teilchengroße der Polyorganosiloxane ab. So können u.U. bereits relativ geringe Mengen der

vernetzbaaren Polysiloxane bis herab zu 0,1 Gew.-% in den erfindungsgemassen Dispersionen ausreichend sein, während die obere Grenze durch die Stabilität der Dispersion und die maximale Raumerfüllung der äusseren Phase gegeben ist und, je nach Dichte, bei maximal 75 Gew.-% liegt.

Das erfindungsgemasse Verfahren kann in verschiedenen Ausführungsformen durchgeführt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, das die flüssigen vernetzbaaren Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert werden, das mit der eigentlichen äusseren Phase mischbar ist, und das anschliessend die erhaltene Dispersion zu der eigentlichen äusseren Phase zugegeben und mit ihr vermischt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen äusseren Phase in geeigneter Weise durchgeführt und gegebenenfalls das erste Dispergiermedium nach Beendigung des Vermischens ganz oder teilweise entfernt wird.

Als erstes Dispergiermedium kommen hierbei nur solche Flüssigkeiten in Frage, deren Anwesenheit im Endprodukt erwünscht oder zumindest nicht störend ist, wie z.B. relativ niedrig siedende Lösungsmittel, Relativverdünner oder Weichmacher, vorzugsweise aber Wasser.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemassen Verfahrens werden die vernetzbaaren flüssigen Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert, das mit der eigentlichen äusseren Phase nicht mischbar ist, worauf die erhaltene Dispersion mit der eigentlichen äusseren Phase gemischt und anschliessend das erste Dispergiermedium in geeigneter Weise ganz oder teilweise entfernt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen äusseren Phase bzw. dem Abtrennen des ersten Mediums durchgeführt wird.

Als erstes Dispergiermedium kommen bei dieser Ausführungsform des Verfahrens solche Flüssigkeiten in Frage, die sich nach dem Mischen mit den erfindungsgemassen zu modifizierenden Substanzen bzw. deren Mischungen ohne Beeinträchtigung des erwünschten Eigenschaftsbildes in geeigneter Weise wieder entfernen lassen, z.B. durch Abdestillieren. Geeignet hierfür sind niedrigsiedende Lösungsmittel und vorzugsweise Wasser.

Die Verteilung der flüssigen Polyorganosiloxane in der äusseren Phase kann mit für die Herstellung von Emulsionen an sich bekannten Massnahmen und Hilfsmitteln bewirkt werden, beispielsweise dadurch, dass man eine der beiden Phasen gegebenenfalls gemeinsam mit einem geeigneten Stabilisator vorlegt und die andere Phase zuführt. Die Emulgierung erfolgt mit Hilfe mechanischer Aggregate, die eine hinreichend hohe Scherwirkung in dem zu dispergierenden Medium entfalten, wie z.B. Rührern, Mischern, Knetern, Dissolvieren, Hochdruck- oder Ultraschallhomogenisatoren u.dgl. Es ist auch möglich, zuerst eine grobe Voremulsion der Polyorganosiloxane herzustellen, die dann anschliessend in einem Homogenisier- oder Feinemulgierschritt mit z.B. einer der vorgenannten Aggregate zu einer Emulsion mit der gewünschten Tropfchengrosenverteilung weiterverarbeitet wird.

Falls die zu emulgierenden Polyorganosiloxane keine selbstemulgierenden Eigenschaften aufweisen, ist es erforderlich, bestimmte dispergierend wirkende Mittel zuzusetzen. Eine Selbstemulgierung findet in der Regel nicht statt, wenn die Organogruppen der Polyorganosiloxane Methyl-, Ethyl-, Vinyl- oder Phenylgruppen sind. Dagegen kann mit einer Selbstemulgierung gerechnet werden, wenn zumindest in einem Teil der erfindungsgemassen eingesetzten Polyorganosiloxane die Organogruppen langkettige Polyether-, Polyester- oder aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind.

Als Stabilisatoren können die für die Herstellung von Silikon-Emulsionen an sich bekannten anionischen, kationischen oder nichtionogenen Emulgatoren und Tenside verwendet werden. Ihre Auswahl richtet sich naturgemäss nach der äusseren Phase, in der die Polyorganosiloxane emulgiert werden sollen und kann vom Fachmann nach einigen orientierenden Vorversuchen getroffen werden. Zur Erzielung besonders stabiler Emulsionen können auch Kombinationen verschiedener Stabilisatoren verwendet werden.

Wie bereits oben erwähnt, übt die durchschnittliche Teilchengrösse bzw. die Teilchengrosenverteilung der Polyorganosiloxan-Teilchen einen deutlichen Einfluss auf die Effektivität der Polyorganosiloxan-Modifizierung und Verarbeitbarkeit und Langzeitstabilität der erfindungsgemassen

hergestellten Dispersionen aus. Es ist daher wichtig, das Teilchengroße und Teilchengrößenverteilung in den erfindungsgemassen Dispersionen in der gewünschten und erforderlichen Weise gesteuert werden können. Dies kann in an sich bekannter Weise z.B. durch Auswahl und Konzentration des bzw. der Stabilisatoren erfolgen. Um die gewünschten feinteiligen Emulsionen zu erhalten, wird man besonders wirksame Emulgatoren in höherer Konzentration, z.B. in einer Menge von 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polyorganosiloxans, einsetzen. Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Teilchengroße bzw. der Teilchengrößenverteilung besteht darin, das man die beim Emulgiervorgang aufgewendete mechanische Energie variiert, da bekanntlich die mittlere Teilchengroße mit zunehmender Emulgierenergie abnimmt. Die für den erfindungsgemassen Zweck vorteilhaften Teilchengrößen bzw. Teilchengrößenverteilungen der Polyorganosiloxan-Teilchen lassen sich daher durch gezielte Variation der Emulgiurbedingungen und/oder der Auswahl und Konzentration der Stabilisatoren einstellen. Will man für spezifische Effekte eine di-, tri- oder multimodale Teilchengrößenverteilung haben, so kann diese beispielsweise durch Mischen verschiedener unimodal verteilter Emulsionen oder ,Suspensionen eingestellt werden.

Die Temperatur, bei der die Emulgierung stattfindet, ist unkritisch und wird sich in der Regel nach der Viskosität der verwendeten Substanzen bzw. deren Mischungen in der äusseren Phase richten. Falls möglich, wird man aus Gründen der Energieeinsparung bei Raumtemperatur oder wenig darüber den Emulgiervorgang durchführen, es kann aber auch sein, das bei hohen Viskositäten der verwendeten äusseren Phase das Emulgieren bei höheren Temperaturen, z.B. bis zu 150(grade)C, durchgeführt werden muss.

Nachdem der Emulgiervorgang durchgeführt worden ist, erfolgt in Verfahrensstufe (b) des erfindungsgemassen Verfahrens die Vernetzung in den Polyorganosiloxan-Tropfchen in an sich bekannter Weise unter Bildung fester Teilchen.

In welcher Weise bzw. nach welchem Mechanismus die flüssigen Polyorganosiloxane vernetzt werden, ist unkritisch, solange gewährleistet ist, das durch die Vernetzungsreaktion die feine Verteilung der Polysiloxanteilchen nicht wesentlich gestört wird und das in der äusseren Phase keine oder nur unwesentliche Vernetzungsreaktionen stattfinden. Unter dieser Voraussetzung stehen dem Fachmann eine große Zahl unterschiedlicher Möglichkeiten zur Vernetzung von Polyorganosiloxanen zur Verfügung, wie sie z.B. in der bereits zitierten Monographie "Chemie und Technologie der Silikone" zu finden sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemassen Verfahrens werden die flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst mit Vernetzungsmitteln und/oder Katalysatoren versetzt und erst dann in der äusseren Phase emulgiert, wobei die Bedingungen so gewählt werden, das der Übergang der Polysiloxan-Teilchen vom flüssigen in den festen Zustand erst nach Beendigung des Emulgiervorganges erfolgt.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemassen Verfahrens werden erst nach Bildung der Polyorganosiloxan-Emulsion geeignete Vernetzungsmittel und/oder Katalysatoren zugesetzt, durch die die Vernetzung der flüssigen Polyorganosiloxan-Teilchen bewirkt wird.

Die Vernetzung der Polysiloxan-Tropfchen zu festen Teilchen kann insbesondere durch an sich bekannte Additions- und Kondensationsverfahren erfolgen. Werden als vernetzbare flüssige Polyorganosiloxane solche verwendet, die nach dem Additionsmechanismus vernetzen, dann werden als Vernetzer in der Regel Polyorganohydrogensiloxane, die eine ausreichende Anzahl von Si-H-Bindungen enthalten, z.B. Polymethylhydrogensiloxan, und als Katalysatoren Edelmetalle der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente bzw. deren Verbindungen zugesetzt. Die Additionsvernetzung findet meist bei erhöhten Temperaturen, z.B. zwischen 60 und 140(grade)C, in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators statt.

Werden als vernetzbare flüssige Polyorganosiloxane solche verwendet, die nach dem Kondensationsmechanismus vernetzen, so können als Vernetzer z.B. Silane mit hydrolysierbaren SiO- oder SiN-Bindungen eingesetzt werden. Solche Vernetzer sind z.B. Methyltriacetoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyl-tris(butanonoximino)silan, Methyltris(cyclohexylamino)silan u.dgl. Es können aber auch als Vernetzer

hydrolysierbare Gruppen enthaltende Verbindungen anderer Elemente, z.B. Tetrabutyltitanat, oder Si-H-Bindungen enthaltende Polyorganosiloxane eingesetzt werden. Als Katalysatoren können, falls erforderlich, die für Kondensationsvernetzende Polyorganosiloxane bekannten Schwermetallverbindungen, z.B. Zinn(II)octoat oder Dibutylzinndilaurat, verwendet werden.

Der Zeitpunkt, zu dem die Vernetzung der flüssigen Polyorganosiloxan-Tropfchen stattfindet, ist unkritisch und kann so gesteuert werden, das die Vernetzung zu dem gewünschten Zeitpunkt eintritt, beispielsweise unmittelbar nach dem Emulgieren oder aber auch längere Zeit danach, z.B. einige Monate später. Dies gilt auch für die oben erwähnten bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Wie bereits erwähnt, wird die Vernetzung der flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane in der Regel durch Zugabe von Vernetzern und/oder Katalysatoren bewirkt. Werden die Vernetzer und/oder Katalysatoren bereits vor dem Emulgieren zugesetzt, muß deren Auswahl natürlich so erfolgen, das die Vernetzungsreaktion nicht schon unter den während des Emulgierens herrschenden Bedingungen erfolgt, was möglicherweise den Emulsionsprozeß behindern würde, sondern im wesentlichen erst nach Beendigung des Emulgierens, d.h. zu einem späteren, vorbestimmten Zeitpunkt, stattfindet.

Die Vernetzungszeit, d.h. die Zeit, innerhalb der die Polysiloxan-Teilchen praktisch vollständig vernetzen, kann durch dem Fachmann an sich bekannte Maßnahmen eingestellt werden. So kann die Vernetzungszeit bei Kondensationsvernetzungen z.B. durch die Auswahl und Konzentration des Katalysators, bei Additionsvernetzungen z.B. durch Zugabe eines temporär wirkenden Inhibitors, beispielsweise eines kurzkettigen Alkinols, festgelegt werden. Durch geeignete Auswahl des Vernetzers und/oder Katalysators kann die Vernetzungszeit bei Raumtemperatur sehr groß sein, z.B. einige Tage oder Wochen betragen. In solchen Fällen besteht die Möglichkeit, die flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane bereits einige Zeit vor dem Emulgieren mit den Vernetzern und/oder Katalysatoren zu vermischen. Die Vernetzung wird dann zu dem gewünschten Zeitpunkt durch eine Temperaturerhöhung während oder nach dem Emulgieren ausgelöst.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxandispersionen sind zur Herstellung von silikonmodifizierten Polyurethanen, Polyharnstoffen, und Polycarbonaten sehr gut geeignet. Sie verleihen diesen Polymeren ausgezeichnete physikalische und chemische Eigenschaften, insbesondere eine deutlich verbesserte thermische Stabilität, eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur (bis -100(Grad)C), eine hohe Abriebfestigkeit, eine sehr gute Witterungsbeständigkeit, sehr niedrige Oberflächenspannung sowie gute elektrische Eigenschaften. Darüberhinaus werden die Dampfungseigenschaften der modifizierten Polymeren wesentlich verbessert. Dementsprechend lassen sich die erfindungsgemäßen Polysiloxandispersionen als Vorprodukte vorteilhaft zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen, und Polycarbonaten verwenden, beispielsweise zu Formartikeln, Folien, Beschichtungen, Vergussmassen u.dgl. Auch die Verarbeitungseigenschaften der erhaltenen Polymeren werden in vielen Fällen deutlich verbessert.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele weiter erläutert, ohne das ihr Umfang dadurch in irgendeiner Weise eingeschränkt werden soll. Alle angegebenen Teile und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

100 Teile eines handelsüblichen Polypropylenglykols mit einem Molekulargewicht von ca. 2000 wurden bei Raumtemperatur mit 5 Teilen eines Stabilisators vermischt, der auf bekannte Weise durch Hydrosilylierung aus 70 % eines Trimethylsilyl-endgestoppten Co-Aquiblates aus cyclischen Dimethyl- und Methylhydrogensiloxanen und 30% eines mit Allylalkohol als Startmolekül hergestellten Polypropylenglykolethers erhalten wurde.

Zu dieser Mischung wurden unter Rühren mit einer Drehzahl von 500 min<sup>(sup -)</sup>(sup 1) innerhalb von 1 Std. 20 Teile eines Gemisches aus 80% eines Hydroxyl-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 2000 mPa.s und

20% eines Trimethylsilyl-endgestoppten Polymethylphenylsiloxans mit

einer Viskosität von 800 mPa.s

zulaufen gelassen. Es bildete sich eine weisse Emulsion von Polyorganosiloxanen in Polyether, die mit 1 Teil Methyltris(butanonoximino)silan und 0,01 Teilen Dibutylzinndilaurat versetzt und die Gesamtmischung erneut 5 Min. lang gerührt wurde. Die Untersuchung in einem Lichtmikroskop ergab, dass die erhaltene Dispersion vernetzte Polyorganosiloxan-Teilchen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 3 ( $\mu$ )m enthielt.

#### Beispiel 2

100 Teile Ethanol wurden mit 10 Teilen eines Stabilisators gemischt, der in analoger Weise wie in Beispiel 1 zusammengesetzt war mit dem Unterschied, dass anstelle des Polypropylenglykolethers ein Polyethylenglykolether verwendet wurde. Zu der erhaltenen, auf 50(°)C erwärmten Mischung wurden unter Rühren 60 Teile eines Dimethylvinyl-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 5000 mPa.s hinzugefügt. Anschließend wurde die erhaltene Mischung 5 Min. mit einem Ultra-Turrax-Homogenisiergerät behandelt. Die erhaltene weisse Emulsion wurde mit 1 Teil eines Polymethylhydrogensiloxans mit einer Viskosität von 60 mPa.s und 0,6 Teilen einer 1%igen Lösung von Hexachlorplatinssäure in Ethanol versetzt und weitere 5 Min. gerührt. Nach etwa 2 Std. waren die Polydimethylsiloxan-Teilchen vernetzt. Die erhaltene Suspension wurde anschließend mit 1000 Teilen 1,2-Propylenglykol vermischt.

#### Beispiel 3

Eine Mischung von 50 Teilen Neopentylglykol, 25 Teilen Trimethylolpropan und 25 Teilen eines Polytetramethylenglykolethers (Molekulargewicht 1000) wurde mit 25 Teilen des Stabilisators aus Beispiel 1 versetzt und unter Rühren auf 70(°)C erwärmt. Anschließend wurden 50 Teile einer Mischung aus

90% Hydroxyl-endgestopptem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 4000 mPa.s und

10% ( $\gamma$ )-Aminopropyltriethoxysilan

zu der vorherigen Mischung zugefügt und die Gesamtmischung mit einem Ultra-Turrax-Homogenisiergerät 5 Min. lang behandelt. Die so erhaltene Emulsion wurde mit 1 Teil Tetraethoxysilan versetzt und diese Mischung 1 Std. lang gerührt. 10 Teile der so erhaltenen Suspension wurden mit 60 Teilen Polypropylenglykol (Molekulargewicht 2000) und 20 Teilen 4,4(min)-Diphenylmethandiisocyanat vermischt, worauf eine exotherme Reaktion stattfand und das Gemisch zu einem Polyurethanelastomer aushärtete.

Eine Bruchfläche des erhaltenen Elastomeren wurde nach Bedampfen mit Gold im Rasterelektronenmikroskop untersucht und eine Teilchengrosenverteilung der vernetzten Polydimethylsiloxan-Teilchen festgestellt, die zwischen 0,07 und 0,5 ( $\mu$ )m lag. Die Oberfläche des Polyurethanelastomeren war erheblich glatter als die eines gleichartigen Polyurethans ohne Zusatz von vernetztem Polydimethylsiloxan.

#### Beispiel 4

100 Teile entmineralisiertes Wasser wurden mit 10 Teilen eines Alkylpolyethylenglykolethers mit 12 EO-Gruppen und einem C(sub 1)(sub 2)- bis C(sub 1)(sub 8)-Alkylrest im Molekül vermischt. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren 60 Teile einer Mischung aus

96% Hydroxyl-endgestopptem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2000 mPa.s,

3,9% Methyltriethoxysilan und

0,1% Dibutylzinndilaurat

in einem Zeitraum von 20 Min. zugefügt. Die resultierende Mischung wurde 5 Min. mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator behandelt und die dabei erhaltene Emulsion 2 Std. lang auf einer Temperatur von 70(°)C gehalten.

10 Teile dieser Suspension wurden mit 100 Teilen eines Polyesters aus Adipinsäure und Ethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 und einer OH-Zahl von 55 bei einer Temperatur von 80(°)C vermischt und das Wasser durch Vakuumdestillation entfernt. In der resultierenden Suspension von Polydimethylsiloxan-Teilchen in dem Polyester wurde die Teilchengrosenverteilung lichtmikroskopisch mit einer Teilchengroße im Bereich von 0,5 bis 1 ( $\mu$ )m bestimmt.

## Beispiel 5

a) 100 Teile eines handelsüblichen Polypropylenglykols, das mit Trimethylolpropan als Startmolekül hergestellt worden war und ein OH-Äquivalentgewicht von 140 aufwies, wurden mit 50 Teilen eines Stabilisators vermischt, der dem in Beispiel 1 aufgeführten entsprach mit dem Unterschied, das anstelle von Polypropylenglykol ein Gemisch aus 60 Teilen Polypropylenglykol und 40 Teilen Polyethylenglykol verwendet wurden. Zu dieser Mischung wurden anschließend unter Rühren 150 Teile eines Gemisches aus

96% eines Hydroxyl-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 2000 mPa.s und

4% Methyltriethoxysilan

zugefügt und mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator behandelt. Zu der erhaltenen Emulsion wurden 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat zugefügt, worauf sie durch Vernetzen des Polysiloxans eine Dispersion von Polyorganosiloxan-Elastomeren in dem Polypropylenglykol bildete.

b) Durch Vermischen der unter a) erhaltenen Dispersion mit unterschiedlichen Mengen eines Polypropylenglykols (Molekulargewicht 2000) sowie der jeweils stöchiometrischen Menge an Diphenylmethandiisocyanat (MDI) wurden erfindungsgemäße modifizierte Polyurethan(PU)-Elastomere mit unterschiedlichen Gehalten an Polysiloxanen hergestellt und die nachfolgend aufgeführten Eigenschaften gemessen. Zum Vergleich wurden dieselben Messungen auch an einem reinen Polyorganosiloxan-Elastomeren (d.h. 100% Polysiloxangehalt), das die gleiche Zusammensetzung besaß wie unter Beispiel 5 a) angegeben, sowie an einem reinen PU-Elastomeren (d.h. Polysiloxangehalt 0%), das statt des Polysiloxan-Elastomeren ein Polypropylenglykol (Molekulargewicht 4000) enthielt, durchgeführt.

b(sub 1)) Messung der Zugfestigkeit mit einer Zugprüfmaschine nach DIN 53504.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 enthalten und zeigen, daß durch die erfindungsgemäße Modifizierung eine deutliche Verbesserung der Zugfestigkeit des nicht modifizierten Polyurethans erreicht werden kann, obwohl die Festigkeit des reinen Polysiloxan-Elastomeren weit schlechter ist. (Tabelle weglassen)

b(sub 2)) Bestimmung der mechanischen Dämpfung durch Messung der Spannungsrelaxation nach uniaxialer Zugdeformation.

Eine einfache, aber aussagekräftige Methode zur Ermittlung der mechanischen Dämpfung eines Elastomeren ist die Bestimmung der Spannungsrelaxation bei konstanter Deformation. Die Messungen wurden an den gleichen Proben 1 bis 5 (siehe Beispiel 5, b(sub 1))) in der Weise durchgeführt, daß der nach Anlegen einer uniaxialen Zugdeformation von 100% eingetretene Spannungsabfall 30 Sek. ermittelt wurde. Die Messergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt und zeigen eine wesentliche Erhöhung der Spannungsrelaxation (ausgedrückt in % des Wertes unmittelbar nach Deformation) gegenüber den beiden unmodifizierten Elastomeren (Proben 1 und 5). (Tabelle weglassen)

b(sub 3)) Verbesserung der thermischen Beständigkeit durch Polyorganosiloxan-Modifizierung.

Zur Demonstration der Verbesserung der thermischen Beständigkeit der mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxandispersionen hergestellten modifizierten Polymere wurden die Proben Nr. 1 und 4 insgesamt 3 Wochen bei 150(grade)C gelagert. Nach bestimmten Zeiten wurde als Maß für den thermischen Abbau die Reizdehnung gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt und zeigen, daß durch die Temperaturbelastung eingetretene Abfall der Reizdehnung und damit des elastomeren Charakters der Probekörper bei dem silikonmodifizierten Polyurethan deutlich geringer ist als beim nicht modifizierten Polyurethan. (Tabelle weglassen)

## Beispiel 6

Es wurden durch Vermischen einer polysiloxanmodifizierten Polypropylenglykol-Dispersion, die die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 5 a) aufwies, mit jeweils stöchiometrischen Mengen an Isophorondiisocyanat Probekörper hergestellt, an denen bei verschiedenen Mesfrequenzen Dielektrizitätskonstanten (DK), Verlustwinkel ( $\tan(\delta)$ ) und spezifische Widerstände gemessen wurden. Die Ergebnisse dieser

Messungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst und zeigen die deutliche Verbesserung, d.h. Reduzierung der Dielektrizitätskonstanten und des Verlustwinkels bzw. eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes infolge der erfindungsgemassen Modifizierung mit Polysiloxanen. (Tabelle weglassen)

Die gleichen Messungen wurden auch bei höheren Frequenzen durchgeführt, und zwar bis zu 10 MHz. Dabei wurden die in Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse ohne Ausnahme bestätigt.

#### Beispiel 7

- 100 Teile Polytetramethylenglykol (Molekulargewicht 1000),
- 50 Teile OH-endgestopptes Polydimethylsiloxan mit 10 000 mPa.s,
- 3 Teile Aminopropylmethyldiethoxysilan,
- 2 Teile Tetraethoxysilan und
- 12 Teile des Stabilisators aus Beispiel 1

wurden bei Raumtemperatur miteinander vermischt und mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator behandelt. Nach 2-tägigem Stehenlassen erhielt man eine Dispersion von vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen in dem Polytetramethylenglykol.

Unter Verwendung dieser erfindungsgemassen Polyorganosiloxan-Dispersion wurden Polyurethan-Probekörper wie folgt hergestellt:

- 6 Teile der Polyorganosiloxan-Dispersion,
- 3 Teile Diphenylmethandiisocyanat,
- 91 Teile eines handelsüblichen Polytetramethylenglykol-Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 7,9%, und
- 8 Teile 1,4-Butandiol

wurden bei einer Temperatur von 60(grade)C gemischt, etwa 3 Min. gerührt, dann auf 100(grade)C erwärmt, in eine auf 110(grade)C vorgeheizte Form gegossen und bei 110(grade)C 16 Std. lang gehärtet. Es wurde ein äußerst zahes Elastomeres mit einem Gehalt von rund 3% Silikonelastomeren und mit einer Härte nach Shore A von 85 erhalten.

Zu Vergleichszwecken wurde in gleicher Weise ein Polyurethan-Probekörper ohne die erfindungsgemasse Dispersion und ohne Diphenylmethandiisocyanat hergestellt.

Die unter Verwendung der erfindungsgemassen Dispersion hergestellten Prüfkörper besaßen einen wesentlich glatteren "Griff", d.h. einen geringeren Reibungskoeffizienten. Dies wurde durch Messung des Reibbeiwertes (Messung in Anlehnung an die Lieferspezifikation Nr. 5306 der Firma Daimler Benz) bestätigt, der für den nicht modifizierten Probekörper 0,39 und für einen erfindungsgemassen modifizierten Probekörper 0,30 betrug.

Ferner wurde der Abrieb der Probekörper nach DIN 53516 gemessen. Die Messung ergab bei dem nicht modifizierten Probekörper einen Abrieb von 320 mg und bei dem erfindungsgemassen modifizierten Probekörper einen Abrieb von nur 170 mg. Der mit Hilfe der erfindungsgemassen Polyorganosiloxandispersion hergestellte Probekörper besaß demnach eine um fast 50% bessere Abriebfestigkeit als der nicht modifizierte Probekörper.

Ferner wurden an beiden Probekörpern Reißfestigkeits- und Reißdehnungsmessungen durchgeführt, die im Rahmen der Mesgenauigkeit zu identischen Werten führten.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächeneigenschaften der erfindungsgemassen modifizierten Polymeren gegenüber unmodifizierten Polymeren deutlich verbessert sind.

#### Claims EP 407834 A3

1. Polysiloxandispersion, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

(a) 25 bis 99,9 Gew.-% einer äusseren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100(grade)C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, Polyestern auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten,

(b) 0,1 bis 75 Gew.-% einer dispersen Phase aus ein oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen, wobei die vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren

Durchmesser von 0,02 bis 50 ( $\mu$ m) aufweisen, und

(c) 0 bis 20 Gew.-% von an sich bekannten Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiernmitteln, Hartungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der äußeren Phase.

2. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase als Polyole lineare oder verzweigte aliphatische Glykole aufweist.

3. Polysiloxandispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase als Glykole Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und/oder Neopentylglykol aufweist.

4. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase ein oder mehrere polymere Polyole mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 20 000 aufweist.

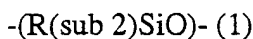
5. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Polytetramethylenglykol oder deren Copolymere aufweist.

6. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase als Polyester Bernsteinsäureester, Glutarsäureester, Adipinsäureester, Phthalsäureester, Isophthalsäureester, Terephthalsäureester und/oder die Ester der entsprechenden Hydrierungsprodukte aufweist, wobei die Alkoholkomponente aus monomeren oder polymeren Polyolen besteht.

7. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase ( $\epsilon$ -Polycaprolacton aufweist.

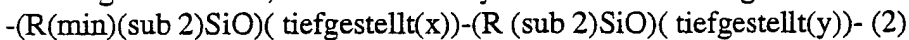
8. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase Polykohlensäureester des Bisphenols A mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 100 000 aufweist.

9. Polysiloxandispersion nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxane sich von Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel



ableiten, in der die beiden einwertigen Reste R, die gleich oder verschieden sein können, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, cycloaliphatische Gruppen mit 4 bis 8 C-Atomen, lineare oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, Phenyl- oder Alkylphenylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen im aliphatischen Rest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch durch Halogene oder Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Amino-, Epoxy-, Alkoxy- oder Alkenyloxygruppen substituiert sein können, ferner Polyether- oder Polyolefingruppen sowie Wasserstoff darstellen, wobei die Gruppen direkt oder über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom mit einem Siliciumatom der Polysiloxankette verbunden sind.

10. Polysiloxandispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyorganosiloxan ein Blockcopolymeres ist, bei dem einwertige Reste R(min) und R entlang der Siloxanhauptkette in Blöcken angeordnet sind, die sich von Polymereinheiten der allgemeinen Formel



ableiten, wobei die Reste R(min) und R, die die gleiche Bedeutung wie R haben, voneinander verschieden sind, während die Reste R(min) und R unter sich gleich oder verschieden sein können, und x und y gleich 1 oder ganzzahlige Vielfache davon sind.

11. Polysiloxandispersion nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 50% der Reste R, R(min) bzw. R Methyl- und/oder Phenylgruppen sind.

12. Polysiloxandispersion nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die in der äußeren Phase dispergierten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,07 bis 1 ( $\mu$ m) aufweisen.

13. Verfahren zur Herstellung von Polysiloxandispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 12,



dadurch gekennzeichnet, das

(a) eine Emulsion aus 0,1 bis 75 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer, flüssiger Polyorganosiloxane als disperse Phase in 25 bis 99,9 Gew.-% einer äußeren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100(°)C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, Polyestern auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten und mit 0 bis 20 Gew.-% von an sich bekannten Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermitteln, Hartungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der äußeren Phase hergestellt wird, in der die Polyorganosiloxantröpfchen mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50 ( $\mu$ )m vorliegen, und

(b) eine Vernetzung in den Polyorganosiloxantröpfchen in an sich bekannter Weise unter Bildung fester Teilchen durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, das in Verfahrensstufe (a) 2 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer, flüssiger Polyorganosiloxane eingesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, das das in Stufe (a) eingesetzte vernetzbare Polyorganosiloxan oder Polyorganosiloxangemisch ein mittleres Molekulargewicht von 1 200 bis 30 000 aufweist.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, das die flüssigen, vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert werden, das mit der eigentlichen äußeren Phase mischbar ist, und das anschließend die erhaltene Dispersion zu der eigentlichen äußeren Phase zugegeben und mit ihr vermischt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen äußeren Phase in geeigneter Weise durchgeführt und gegebenenfalls das erste Dispergiermedium nach Beendigung des Vermischens ganz oder teilweise entfernt wird.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, das die flüssigen, vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert werden, das mit der eigentlichen äußeren Phase nicht mischbar ist, die erhaltene Dispersion dann mit der eigentlichen äußeren Phase gemischt und anschließend das erste Dispergiermedium in geeigneter Weise ganz oder teilweise entfernt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen äußeren Phase bzw. Abtrennen des ersten Mediums durchgeführt wird.

18. Verwendung von Polysiloxandispersionen gemas den Ansprüchen 1 bis 12 als Vorprodukte zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen, gesättigten Polyestern und Polycarbonaten.

## Claims EP 407834 B1

Claims for the following Contracting States: AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL

### 1. Polysiloxane dispersion containing

(a) 25 to 99.9 % by weight of an outer phase of monomeric or polymeric polyols, linear or branched polyethylene glycol ethers, aliphatic polylactones and/or polycarbonates, which are liquid at temperatures of 20 to 100(°)C,

(b) 0.1 to 75 % by weight of a disperse phase of one or more polyorganosiloxanes which are cross-linkable three-dimensionally, wherein the cross-linked polyorganosiloxane particles display a mean diameter of 0.02 to 50 ( $\mu$ )m, and

(c) 0 to 20 % by weight of auxiliary substances, in particular solvents, softeners, cross-linking agents, catalysts, stabilisers, dispersing agents, hardeners, reagents and/or means for influencing

the viscosity of the outer phase.

2. Polysiloxane dispersion according to claim 1, characterised thereby, that the outer phase displays linear or branched aliphatic glycols as polyols.

3. Polysiloxane dispersion according to claim 2, characterised thereby, that the outer phase displays ethylene glycol, 1,2- or 1,3-propanediol, 1,2- or 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 2,2,4-trimethylpentanediol-1,3 and/or neopentylglycol as glycols.

4. Polysiloxane dispersion according to claim 1, characterised thereby, that the outer phase displays one or more polymeric polyols with a mean molecular weight of 200 to 20000.

5. Polysiloxane dispersion according to claim 1, characterised thereby, that the outer phase displays polyethylene glycol, polypropylene glycol and/or polytetramethylene glycol or their copolymers.

6. Polysiloxane dispersion according to claim 1, characterised thereby, that the outer phase displays (epsilon)-polycaprolactone.

7. Polysiloxane dispersion according to claim 1, characterised thereby, that the outer phase displays polycarbonic acid ester of the bisphenol A with a mean molecular weight of 500 to 100 000.

8. Polysiloxane dispersion according to claims 1 to 7, characterised thereby, that the three-dimensionally cross-linkable polyorganosiloxanes are derived from siloxane units of the general formula

(Chemical formula omitted)

in which both the monovalent residues R, which can be the same or different, can be linear or branched alkyl groups with 1 to 18 C-atoms, cycloaliphatic groups with 4 to 8 C-atoms, linear or branched alkenyl groups with 2 to 4 C-atoms, phenyl or alkylphenyl groups with 1 to 12 C-atoms in the aliphatic residue, wherein the hydrocarbon residues can also be substituted by halogen or hydroxyl, carboxyl, carboxyl anhydride, amino, epoxy, alkoxy or alkenyloxy groups and can furthermore represent polyether or polyolefin groups as well as hydrogen, wherein the groups are linked with a silicon atom of the polysiloxane chain either directly or by way of an oxygen or nitrogen atom.

9. Polysiloxane dispersion according to claim 8, characterised thereby, that the polyorganosiloxane is a block copolymer, in which monovalent residues R' and R'' are arranged along the main siloxane chain in blocks which derive from polymer units of the general formula

(Chemical formula omitted)

wherein the residues R' and R'', which have the same significance as R differ one from the other, whilst the residues R' and R'' can be the same or different and x and y can be equal to 1 or integral multiples thereof.

10. Polysiloxane dispersion according to the claims 8 and 9, characterised thereby, that at least 50% of the residues R, R' or R'' are methyl and/or phenyl groups.

11. Polysiloxane dispersion according to the claims 1 to 10, characterised thereby, that the polyorganosiloxane particles dispersed in the outer phase display a mean diameter in the range of 0.07 to 1 (mu)m.

12. Method for the production of polysiloxane dispersions according to the claims 1 to 11, characterised thereby, that

a) an emulsion of 0.1 to 75 % by weight of one or more liquid polyorganosiloxanes which are cross-linkable three-dimensionally is produced as disperse phase in 25 to 99.9 % by weight of an outer phase of monomeric or polymeric polyols, linear or branched polyethylene glycol ethers, aliphatic polylactones and/or polycarbonates, which are liquid at temperatures of 20 to

100(degree)C, and with 0 to 20 % by weight of auxiliary substances, in particular solvents, softeners, cross-linking agents, catalysts, stabilisers, dispersing agents, hardeners, reagents and/or means for influencing the viscosity of the outer phase, in which the polyorganosiloxane droplets are present with a mean diameter in the range of 0.02 to 50 ( $\mu$ m), and

b) a cross-linking in the polyorganosiloxane droplets is performed in an in itself known manner with the formation of solid particles.

13. Method according to claim 12, characterised thereby, that 2 to 50 % by weight of one or more liquid polyorganosiloxanes which are cross-linkable three-dimensionally are used in the method step (a).

14. Method according to claim 12, characterised thereby, that the cross-linkable polyorganosiloxane or polyorganosiloxane mixture used in step (a) displays a mean molecular weight of 1200 to 30 000.

15. Method according to the claims 12 to 14, characterised thereby, that the liquid cross-linkable polyorganosiloxanes are initially dispersed in a first liquid medium which is mixable with the actual outer phase and that the obtained dispersion is subsequently added to the actual outer phase and intermixed therewith, wherein the cross-linking of the polyorganosiloxanes is performed in suitable manner before, during or after the mixing with the actual outer phase and the first dispersing agent is in a given case wholly or partially removed after termination of the intermixing.

16. Method according to the claims 12 to 14, characterised thereby, that the liquid cross-linkable polyorganosiloxanes are initially dispersed in a first liquid medium which is not mixable with the actual outer phase, the obtained dispersion is then mixed with the actual outer phase and the first dispersing agent is subsequently wholly or partially removed in suitable manner, wherein the cross-linking of the polyorganosiloxanes is performed before, during or after the mixing with the actual outer phase or separating-out of the first medium.

17. Use of polysiloxane dispersions according to the claims 1 to 11 as intermediate products for the production of silicone-modified thermoplastic, thermosetting or elastomeric synthetic materials on the base of polyurethanes, polyureas, saturated polyesters and polycarbonates.

Claims for the following Contracting State: ES

1. Method for the production of a polysiloxane dispersion, characterised thereby, that

a) an emulsion of 0.1 to 75 % by weight of one or more liquid polyorganosiloxanes which are cross-linkable three-dimensionally is produced as disperse phase in 25 to 99.9 % by weight of an outer phase of monomeric or polymeric polyols, linear or branched polyethylene glycol ethers, aliphatic polylactones and/or polycarbonates, which are liquid at temperatures of 20 to 100(degree)C, and with 0 to 20 % by weight of auxiliary substances, in particular solvents, softeners, cross-linking agents, catalysts, stabilisers, dispersing agents, hardeners, reagents and/or means for influencing the viscosity of the outer phase, in which the polyorganosiloxane droplets are present with a mean diameter in the range of 0.02 to 50 ( $\mu$ m), and

b) a cross-linking in the polyorganosiloxane droplets is performed in an in itself known manner with the formation of solid particles.

2. Method according to claim 1, characterised thereby, that 2 to 50 % by weight of one or more liquid polyorganosiloxanes which are cross-linkable three-dimensionally are used in the method step (a).

3. Method according to claim 1, characterised thereby, that the cross-linkable polyorganosiloxane or polyorganosiloxane mixture used in step (a) displays a mean molecular weight of 1200 to 30 000.

4. Method according to the claims 1 to 3, characterised thereby, that the outer phase displays linear or branched aliphatic glycols as polyols.

5. Method according to claim 4, characterised thereby, that the outer phase displays ethylene glycol, 1,2- or 1,3-propanediol, 1,2- or 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 2,2,4-trimethylpentanediol-1,3 and/or neopen-tylglycol as glycols.

6. Method according to the claims 1 to 3, characterised thereby, that the one or more polymeric polyols used in the outer phase have a mean molecular weight of 200 to 20 000.

7. Method according to the claims 1 to 3, characterised thereby, that the outer phase displays polyethylene glycol, polypropylene glycol and/or polytetramethylene glycol or their copolymers.

8. Method according to the claims 1 to 3, characterised thereby, that the outer phase displays (epsilon)-polycaprolactone.

9. Method according to the claims 1 to 3, characterised thereby, that the outer phase displays polycarbonic acid ester of the bisphenol A with a mean molecular weight of 500 to 100 000.

10. Method according to the claims 1 to 9, characterised thereby, that the three-dimensionally cross-linkable polyorganosiloxanes are derived from siloxane units of the general formula

(Chemical formula omitted)

in which both the monovalent residues R, which can be the same or different, can be linear or branched alkyl groups with 1 to 18 C-atoms, cycloaliphatic groups with 4 to 8 C-atoms, linear or branched alkenyl groups with 2 to 4 C-atoms, phenyl or alkylphenyl groups with 1 to 12 C-atoms in the aliphatic residue, wherein the hydrocarbon residues can also be substituted by halogen or hydroxyl, carboxyl, carboxyl anhydride, amino, epoxy, alkoxy or alkenyloxy groups and can furthermore represent polyether or polyolefin groups as well as hydrogen, wherein the groups are linked with a silicon atom of the polysiloxane chain either directly or by way of an oxygen or nitrogen atom.

11. Method according to claim 10, characterised thereby, that the polyorganosiloxane is a block copolymer, in which monovalent residues R' and R'' are arranged along the main siloxane chain in blocks which derive from polymer units of the general formula

(Chemical formula omitted)

wherein the residues R' and R'', which have the same significance as R differ one from the other, whilst the residues R' and R'' can be the same or different and x and y can be equal to 1 or integral multiples thereof.

12. Method according to the claims 10 and 11, characterised thereby, that at least 50% of the residues R, R' or R'' are methyl and/or phenyl groups.

13. Method according to the claims 1 to 12, characterised thereby, that the polyorganosiloxane particles dispersed in the outer phase display a mean diameter in the range of 0.07 to 1 (mu)m.

14. Method according to the claims 1 to 13, characterised thereby, that the liquid cross-linkable polyorganosiloxanes are initially dispersed in a first liquid medium which is mixable with the actual outer phase and that the obtained dispersion is subsequently added to the actual outer phase and intermixed therewith, wherein the cross-linking of the polyorganosiloxanes is performed in suitable manner before, during or after the mixing with the actual outer phase and the first dispersing agent is in a given case wholly or partially removed after termination of the intermixing.

15. Method according to the claims 1 to 13, characterised thereby, that the liquid cross-linkable polyorganosiloxanes are initially dispersed in a first liquid medium which is not mixable with the actual outer phase, the obtained dispersion is then mixed with the actual outer phase and the first dispersing agent is subsequently wholly or partially removed in suitable manner, wherein the cross-linking of the polyorganosiloxanes is performed before, during or after the mixing with the actual outer phase or separating-out of the first medium.

16. Use of polysiloxane dispersions according to the claims 1 to 15 as intermediate products for the production of silicone-modified thermoplastic, thermosetting or elastomeric synthetic materials on the base of polyurethanes, polyureas, saturated polyesters and polycarbonates.

**Claims EP 407834 B1**

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL

1. Polysiloxandispersion, enthaltend

(a) 25 bis 99,9 Gew.-% einer äußeren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100(°C) flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten,

(b) 0,1 bis 75 Gew.-% einer dispersen Phase aus ein oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen, wobei die vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 50 (µm) aufweisen, und

(c) 0 bis 20 Gew.-% an Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiemitteln, Hartungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der äußeren Phase.

2. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase als Polyole lineare oder verzweigte aliphatische Glykole aufweist.

3. Polysiloxandispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase als Glykole Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und/oder Neopentylglykol aufweist.

4. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase ein oder mehrere polymere Polyole mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 20 000 aufweist.

5. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Polytetramethylenglykol oder deren Copolymere aufweist.

6. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase (epsilon)-Polycaprolacton aufweist.

7. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase Polykohlensäureester des Bisphenols A mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 100 000 aufweist.

8. Polysiloxandispersion nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxane sich von Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel

(Chemische Formel weglassen)

ableiten, in der die beiden einwertigen Reste R, die gleich oder verschieden sein können, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, cycloaliphatische Gruppen mit 4 bis 8 C-Atomen, lineare oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, Phenyl- oder Alkylphenylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen im aliphatischen Rest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch durch Halogene oder Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonsäure-anhydrid-, Amino-, Epoxy-, Alkoxy- oder Alkenyloxygruppen substituiert sein können, ferner Polyether- oder Polyolefingruppen sowie Wasserstoff darstellen, wobei die Gruppen direkt oder über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom mit einem Siliciumatom der Polysiloxankette verbunden sind.

9. Polysiloxandispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyorganosiloxan ein Blockcopolymeres ist, bei dem einwertige Reste R' und R'' entlang der Siloxanhauptkette in Blöcken angeordnet sind, die sich von Polymereinheiten der allgemeinen Formel

(Chemische Formel weglassen)

ableiten, wobei die Reste R' und R'', die die gleiche Bedeutung wie R haben, voneinander verschieden sind, während die Reste R' und R'' unter sich gleich oder verschieden sein können, und x und y gleich 1 oder ganzzahlige Vielfache davon sind.

10. Polysiloxandispersion nach den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, das mindestens 50% der Reste R, R' bzw. R'' Methyl- und/oder Phenylgruppen sind.

11. Polysiloxandispersion nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, das die in der auseren Phase dispergierten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,07 bis 1 ( $\mu$ m) aufweisen.

12. Verfahren zur Herstellung von Polysiloxandispersionen gemas den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, das

(a) eine Emulsion aus 0,1 bis 75 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer, flussiger Polyorganosiloxane als disperser Phase in 25 bis 99,9 Gew.-% einer auseren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100(grade)C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten und mit 0 bis 20 Gew.-% an Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiemitteln, Hartungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der auseren Phase, hergestellt wird, in der die Polyorganosiloxantröpfchen mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50 ( $\mu$ m) vorliegen, und

(b) eine Vernetzung in den Polyorganosiloxantröpfchen in an sich bekannter Weise unter Bildung fester Teilchen durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, das in Verfahrensstufe (a) 2 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer, flüssiger Polyorganosiloxane eingesetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, das das in Stufe (a) eingesetzte vernetzbare Polyorganosiloxan oder Polyorganosiloxangemisch ein mittleres Molekulargewicht von 1 200 bis 30 000 aufweist.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, das die flüssigen, vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert werden, das mit der eigentlichen auseren Phase mischbar ist, und das anschliesend die erhaltene Dispersion zu der eigentlichen auseren Phase zugegeben und mit ihr vermischt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen auseren Phase in geeigneter Weise durchgeführt und gegebenenfalls das erste Dispergiemedium nach Beendigung des Vermischens ganz oder teilweise entfernt wird.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, das die flüssigen, vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert werden, das mit der eigentlichen auseren Phase nicht mischbar ist, die erhaltene Dispersion dann mit der eigentlichen auseren Phase gemischt und anschliesend das erste Dispergiemedium in geeigneter Weise ganz oder teilweise entfernt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen auseren Phase bzw. Abtrennen des ersten Mediums durchgeführt wird.

17. Verwendung von Polysiloxandispersionen gemas den Ansprüchen 1 bis 11 als Vorprodukte zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen, gesättigten Polyestern und Polycarbonaten.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung einer Polysiloxandispersion, dadurch gekennzeichnet, das

(a) eine Emulsion aus 0,1 bis 75 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer, flüssiger Polyorganosiloxane als disperser Phase in 25 bis 99,9 Gew.-% einer auseren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100(grade)C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten und mit 0 bis 20 Gew.-% an Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiemitteln, Hartungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder

Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der äußeren Phase, hergestellt wird, in der die Polyorganosiloxantropfen mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50 ( $\mu$ m) vorliegen, und

(b) eine Vernetzung in den Polyorganosiloxantropfen in an sich bekannter Weise unter Bildung fester Teilchen durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensstufe (a) 2 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer, flüssiger Polyorganosiloxane eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Stufe (a) eingesetzte vernetzbare Polyorganosiloxan oder Polyorganosiloxangemisch ein mittleres Molekulargewicht von 1200 bis 30000 aufweist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der äußeren Phase als Polyole lineare oder verzweigte aliphatische Glykole eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase als Glykole Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und/oder Neopentylglykol aufweist.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die in der äußeren Phase eingesetzten ein oder mehreren polymeren Polyole ein mittleres Molekulargewicht von 200 bis 20000 aufweisen.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Polytetramethylenglykol oder deren Copolymere aufweist.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase ( $\epsilon$ -Polycaprolacton aufweist.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Phase Polykohlenstoffsäureester des Bisphenols A mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 100000 aufweist.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxane sich von Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel

(Chemische Formel weglassen)

ableiten, in der die beiden einwertigen Reste R, die gleich oder verschieden sein können, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, cycloaliphatische Gruppen mit 4 bis 8 C-Atomen, lineare oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, Phenyl- oder Alkylphenylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen im aliphatischen Rest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch durch Halogene oder Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Amino-, Epoxy-, Alkoxy- oder Alkenyloxygruppen substituiert sein können, ferner Polyether- oder Polyolefingruppen sowie Wasserstoff darstellen, wobei die Gruppen direkt oder über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom mit einem Siliciumatom der Polysiloxankette verbunden sind.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Polyorganosiloxan ein Blockcopolymeres ist, bei dem einwertige Reste R' und R'' entlang der Siloxanhauptkette in Blöcken angeordnet sind, die sich von Polymereinheiten der allgemeinen Formel

(Chemische Formel weglassen)

ableiten, wobei die Reste R' und R'', die die gleiche Bedeutung wie R haben, voneinander verschieden sind, während die Reste R' und R'' unter sich gleich oder verschieden sein können, und x und y gleich 1 oder ganzzahlige Vielfache davon sind.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, das mindestens 50% der Reste R, R' bzw. R'' Methyl- und/oder Phenylgruppen sind.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, das die in der auseren Phase dispergierten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,07 bis 1 ( $\mu$ )m aufweisen.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, das die flussigen, vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flussigen Medium dispergiert werden, das mit der eigentlichen auseren Phase mischbar ist, und das anschließend die erhaltene Dispersion zu der eigentlichen auseren Phase zugegeben und mit ihr vermischt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen auseren Phase in geeigneter Weise durchgeführt und gegebenenfalls das erste Dispergiermedium nach Beendigung der Vermischens ganz oder teilweise entfernt wird.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, das die flussigen, vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flussigen Medium dispergiert werden, das mit der eigentlichen auseren Phase nicht mischbar ist, die erhaltene Dispersion dann mit der eigentlichen auseren Phase gemischt und anschließend das erste Dispergiermedium in geeigneter Weise ganz oder teilweise entfernt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen auseren Phase bzw. Antrennen des ersten Mediums durchgeführt wird.

16. Verwendung von Polysiloxandispersionen gemas den Ansprüchen 1 bis 15 als Vorprodukte zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen auf der Basis von Polyurethanen, Polyhamstoffen, gesättigten Polyestern und Polycarbonaten.

#### Claims EP 407834 B1

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL

1. Dispersion de polysiloxane comprenant:

a) 25 a 99,9% en poids d'une phase externe de polyol monomere ou polymere, de polyglycol ether lineaire ou ramifie, de polylactone aliphatique et/ou de polycarbonate, liquides entre 20 et 100(degree)C,

b) 0,1 a 75% en poids d'une phase dispersee constituee d'un ou plusieurs polyorganosiloxanes reticulables en 3 dimensions permettant d'obtenir des particules de polyorganosiloxane reticule d'un diametre moyen de 0,02 a 50 ( $\mu$ )m et

c) 0 a 20% en poids d'un adjuvant, en particulier solvants, emollients, adjuvants de reticulation, dispersants, catalyseurs, stabilisants, durcisseurs, intermediaires de reaction et/ou modificateurs de la viscosite de la phase externe.

2. Dispersion de polysiloxane selon la revendication 1, caracterisee en ce que la phase externe comprend, en tant que polyols, des glycols aliphatiques lineaires ou ramifies.

3. Dispersion de polysiloxane selon la revendication 2, caracterisee en ce que la phase externe comprend, en tant que glycol: ethylene glycol, 1,2- ou 1,3-propanediol, 1,2- ou 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 2,2,4-trimethylpentanediol-1,3 et/ou neopentylglycol.

4. Dispersion de polysiloxane selon la revendication 1, caracterisee en ce que la phase externe comprend un ou plusieurs polyols polymeres d'un poids moleculaire moyen compris entre 200 et 20 000.

5. Dispersion de polysiloxane selon la revendication 1, caracterisee en ce que la phase externe comprend: polyethylene glycol, polypropylene glycol et/ou polytetramethylene glycol et/ou leurs copolymeres.

6. Dispersion de polysiloxane selon la revendication 1, caracterisee en ce que la phase externe comprend (epsilon)-polycaprolactone.

7. Dispersion de polysiloxane selon la revendication 1, caracterisee en ce que la phase externe est



constituee d'ester polycarboxylique de bisphenol A d'un poids moleculaire moyen compris entre 500 et 100 000.

8. Dispersion de polysiloxane selon les revendications 1 a 7, caracterisee en ce que le polyorganosiloxane reticulable en trois dimensions derive d'unites siloxane de formule generale

(Formule chimique omise)

dans laquelle les deux restes monovalents R, identiques ou differents, sont des groupes alkyl lineaires ou ramifies comportant 1 a 18 atomes de carbone, cycloaliphatiques, comportant 4 a 8 atomes de carbone, alkenyles lineaires ou ramifies comportant 2 a 4 atomes de carbone, phenyle ou alkylphenyle dont la chaine aliphatique comporte 1 a 12 atomes de carbone, dans lesquels le groupe hydrocarbure peut etre substitue par un groupe halogene ou hydroxyle, carboxyle, anhydride carboxylique, amino, epoxy, alkoxy, ou alkenyloxy, ou encore des groupes polyether ou polyolefine ou des groupes hydrogene, et dans lesquels les groupes relies a l'atome de silicium de la chaine polysiloxane le sont soit directement, soit par l'intermediaire d'un atome d'oxygene ou d'azote.

9. Dispersion de polysiloxane selon la revendication 8, caracterisee en ce que le polysiloxane est un copolymere bloc dans lequel les restes monovalents R' et R'' le long de la chaine du siloxane sont en blocs, qui consistent en blocs d'unites polymeres de formule generale:

(Formule chimique omise)

dans laquelle les restes R' et R'', qui ont la meme signification que le groupe R, sont differents les uns des autres tandis que les restes de R' et R'' peuvent etre identiques ou differents, et x et y sont egaux a 1 ou a des nombres entiers superieurs.

10. Dispersion des polysiloxane selon les revendications 8 et 9, caracterisee en ce qu'au moins 50% des restes de R, R' et R'' correspondants sont des groupes methyl et/ou phenyl.

11. Dispersion de polysiloxane selon les revendications 1 a 10, caracterisee en ce que les particules de polyorganosiloxane en dispersion dans la phase externe presentent un diametre de l'ordre de 0,07 a 1 ( $\mu$ )m.

12. Procede de preparation de dispersions de polysiloxane selon les revendications 1 a 11, caracterisee en ce que:

a) on prepare une emulsion de 0,1 a 75% en poids d'un polyorganosiloxane reticulable en trois dimensions, liquide en tant que phase dispersee dans 25 a 99,9% en poids de phases exterieures consistant en polyols monomeres ou polymeres, ou polyglycol ethers lineaires ou ramifies, polylactones aliphatiques et/ou polycarbonates, liquides a une temperature comprise entre 20 et 100(degree)C avec 0 a 20% en poids d'un adjuvant, en particulier solvants, emollients, agents de reticulation, catalyseurs, stabilisants, agents dispersants, agents durcissants, diluants reactionnels et/ou additifs modificateurs de la viscosite de la phase externe, dans laquelle les gouttelettes de polyorganosiloxane presentent un diametre moyen compris entre 0,002 et 50 ( $\mu$ )m, et

b) on effectue une reticulation au sein des gouttelettes de polyorganosiloxane de maniere connue, pour former des particules durcies.

13. Procede selon la revendication 12, caracterisee en ce que, dans l'etape (a) on utilise 2 a 50% en poids d'un ou plusieurs polyorganosiloxanes liquides, reticulables en trois dimensions.

14. Procede selon la revendication 12, caracterisee en ce que, dans l'etape (a), les polyorganosiloxane ou melange de polyorganosiloxane reticulable presente un poids moleculaire moyen compris entre 1 200 et 30 000.

15. Procede selon les revendications 12 a 14, caracterisee en ce que le ou les polyorganosiloxanes utilises sont ensuite disperses dans un premier milieu liquide qui est effectivement miscible avec la phase externe, et qui ensuite est ajoute a la phase externe et est melange avec elle, et dans lequel la

reticulation du polyorganosiloxane est executee avant, pendant ou apres le melange avec ladite phase externe d'une maniere appropriee, et en meme temps en ce que le premier milieu de dispersion apres la fin du melange est elimine partiellement ou totalement.

16. Procede selon les revendications 12 a 14, caracterisee en ce que le polyorganosiloxane reticulable est ensuite disperse dans un premier milieu liquide, avec lequel la phase externe n'est pas miscible, puis la dispersion obtenue est melangee avec ladite phase externe et enfin, le premier milieu de dispersion est elimine en tout ou partie de maniere appropriee, la reticulation du polyorganosiloxane etant effectuee avant, pendant ou apres le melange avec ladite phase externe ou la separation du premier milieu.

17. Utilisation de dispersions de polysiloxane selon les revendications 1 a 11, en tant que matieres premieres pour la fabrication de matieres plastiques modifiees pour les silicones thermoplastiques, duromeres ou elastomeres a base de polyurethanes, polyurees, polyesters satures et polycarbonates.

Revendication pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procede de preparation d'une dispersion de polysiloxane, caracterisee en ce que:

a) on prepare une emulsion de 0,1 a 75% en poids d'un polyorganosiloxane reticulable en trois dimensions, liquide en tant que phase dispersee dans 25 a 99,9% en poids de phases exterieures consistant en polyols monomeres ou polymeres, ou polyglycol ethers lineaires ou ramifies, polylactones aliphatiques et/ou polycarbonates, liquides a une temperature comprise entre 20 et 100(degree)C avec 0 a 20% en poids d'un adjuvant, en particulier solvants, emollients, agents de reticulation, catalyseurs, stabilisants, agents dispersants, agents durcissants, diluants reactionnels et/ou additifs modificateurs de la viscosite de la phase externe, dans laquelle les gouttelettes de polyorganosiloxane presentent un diametre moyen compris entre 0,002 et 50 ( $\mu$ )m, et

b) on effectue une reticulation au sein des gouttelettes de polyorganosiloxane de maniere connue, pour former des particules durcies.

2. Procede selon la revendication 1, caracterisee en ce que, dans l'etape (a) on utilise 2 a 50% en poids d'un ou plusieurs polyorganosiloxanes liquides, reticulables en trois dimensions.

3. Procede selon la revendication 1, caracterisee en ce que, dans l'etape (a), les polyorganosiloxane ou melange de polyorganosiloxane reticulable presente un poids moleculaire moyen compris entre 1 200 et 30 000.

4. Procede selon les revendications 1 a 3, caracterisee en ce que la phase externe comprend, en tant que polyols, des glycols aliphatiques lineaires ou ramifies.

5. Procede selon la revendication 4, caracterisee en ce que la phase externe comprend, en tant que glycol: ethylene glycol, 1,2- ou 1,3-propanediol, 1,2- ou 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 2,2,4-trimethylpentane-diol-1,3 et/ou neopentylglycol.

6. Procede selon les revendications 1 a 3, caracterisee en ce que la phase externe comprend un ou plusieurs polyols polymeres d'un poids moleculaire moyen compris entre 200 et 20 000.

7. Procede selon les revendications 1 a 3, caracterisee en ce que la phase externe comprend: polyethylene glycol, polypropylene glycol et/ou polytetramethylene glycol et/ou leurs copolymeres.

8. Procede selon les revendications 1 a 3, caracterisee en ce que la phase externe comprend (epsilon)-polycaprolactone.

9. Procede selon les revendications 1 a 3, caracterisee en ce que la phase externe est constituee d'ester polycarboxylique de bisphenol A d'un poids moleculaire moyen compris entre 500 et 100 000.

10. Procede selon les revendications 1 a 9, caracterisee en ce que le polyorganosiloxane reticulable en trois dimensions derive d'unites siloxane de formule generale

(Formule chimique omise)

dans laquelle les deux restes monovalents R, identiques ou differents, sont des groupes alkyl lineaires ou ramifies comportant 1 a 18 atomes de carbone, cycloaliphatiques, comportant 4 a 8 atomes de carbone, alkenyles lineaires ou ramifies comportant 2 a 4 atomes de carbone, phenyle ou alkylphenyle dont la chaine aliphatique comporte 1 a 12 atomes de carbone, dans lesquels le groupe hydrocarbone peut etre substitue par un groupe halogene ou hydroxyle, carboxyle, anhydride carboxylique, amino, epoxy, alkoxy, ou alkenyloxy, ou encore des groupes polyether ou polyolefine ou des groupes hydrogene, et dans lesquels les groupes relies a l'atome de silicium de la chaine polysiloxane le sont soit directement, soit par l'intermediaire d'un atome d'oxygene ou d'azote.

11. Procede selon la revendication 10, caracterisee en ce que le polysiloxane utilise est un copolymere bloc dans lequel les restes monovalents R' et R'' le long de la chaine du siloxane sont en blocs, qui consistent en blocs d'unites polymeres de formule generale:

(Formule chimique omise)

dans laquelle les restes R' et R'', qui ont la meme signification que le groupe R, sont differents les uns des autres tandis que les restes de R' et R'' peuvent etre identiques ou differents, et x et y sont egaux a 1 ou a des nombres entiers superieurs.

12. Procede selon les revendications 10 et 11, caracterisee en ce qu'au moins 50% des restes de R, R' et R'' correspondants sont des groupes methyl et/ou phenyl.

13. Procede selon les revendications 1 a 12, caracterisee en ce que les particules de polyorganosiloxane en dispersion dans la phase externe presentent un diametre de l'ordre de 0,07 a 1 ( $\mu$ )m.

14. Procede selon les revendications 1 a 13, caracterisee en ce que le ou les polyorganosiloxanes utilises sont ensuite disperses dans un premier milieu liquide qui est effectivement miscible avec la phase externe, et qui ensuite est ajoute a la phase externe et est melange avec elle, et dans lequel la reticulation du polyorganosiloxane est executee avant, pendant ou apres le melange avec ladite phase externe d'une maniere appropriee, et en meme temps en ce que le premier milieu de dispersion apres la fin du melange est elimine partiellement ou totalement.

15. Procede selon les revendications 1 a 13, caracterisee en ce que le polyorganosiloxane reticulable est ensuite disperse dans un premier milieu liquide, avec lequel la phase externe n'est pas miscible, puis la dispersion obtenue est melangee avec ladite phase externe et enfin, le premier milieu de dispersion est elimine en tout ou partie de maniere appropriee, la reticulation du polyorgano-siloxane etant effectuee avant, pendant ou apres le melange avec ladite phase externe ou la separation du premier milieu.

16. Utilisation de dispersions de polysiloxane selon les revendications 1 a 15, en tant que matieres premieres pour la fabrication de matieres plastiques modifiees pour les silicones thermoplastiques, duromeres ou elastomeres a base de polyurethanes, polyurees, polyesters satures et polycarbonates.

---

European Patents (Dialog® File 348): (c) 2000 European Patent Office. All rights reserved.

## ABSTRACT - EP 407834 A2

The invention relates to a polysiloxane dispersion containing from 25 to 99.9% by weight of an external phase comprising monomeric or polymeric polyols, linear or branched polyglycol ethers, polyesters based on polyols and aliphatic, cycloaliphatic or aromatic dicarboxylic acids, aliphatic polylactones and/or polycarbonates (which are liquid at temperatures of from 20 to 100 C), from 0.1 to 75% by weight of a disperse phase comprising 1 or more three-dimensionally crosslinkable polyorganosiloxanes, where the crosslinked polyorganosiloxane particles have a mean diameter of from 0.02 to 50 m, and from 0 to 20% by weight of solvents, plasticisers, crosslinking agents, catalysts, stabilisers, dispersants, curing agents, reaction promoters and/or agents for effecting the viscosity of the external phase.

The invention furthermore relates to a process for the preparation of these polysiloxane dispersions and to their use as precursors for the preparation of silicone-modified thermoplastics, thermosets or elastomeric plastics based on polyurethanes, polyureas, saturated polyesters and polycarbonates.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 407 834 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90112432.1

(22) Anmeldetag: 29.06.90

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08L 83/04, C08L 75/04,  
C08L 101/00, C08G 18/61,  
/(C08L75/04,83:04)**

(30) Priorität: 05.07.89 DE 3922079

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.01.91 Patentblatt 91/03

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL**

(71) Anmelder: hanse chemie GmbH  
Charlottenburger Strasse 9  
D-2054 Geesthacht(DE)

(72) Erfinder: Pyrlik, Manfred, Dr.  
Eichenallee 8 f  
D-2055 Wohltorf(DE)  
Erfinder: Block, Hermann, Dipl.-Chem.  
Dorfstrasse 23  
D-2127 Echem(DE)

(74) Vertreter: Schulmeyer, Karl-Heinz, Dr.  
Kieler Strasse 59a  
D-2087 Hasloh(DE)

(54) **Polysiloxandispersion, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

(57) Die Erfindung betrifft eine Polysiloxandispersion mit einem Gehalt an 25 bis 99,9 Gew.-% einer äußeren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100° C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, Polyestern auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten, 0,1 bis 75 Gew.-% einer dispersen Phase aus 1 oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen, wobei die vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 50 µm aufweisen, und 0 bis 20 Gew.-% Lösungsmittel, Weichmacher, Vernetzungsmittel, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermittel, Härtungsmittel, Reaktionsvermittler und/oder Mittel zur Beeinflussung der Viskosität der äußeren Phase.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Polysiloxandispersionen sowie ihre Verwendung als Vorprodukte zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen, gesättigten Polyestern und Polycarbonaten.

EP 0 407 834 A2

## POLYSILOXANDISPERSION, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

Die Erfindung betrifft eine Polysiloxandispersion, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Vorprodukt zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen.

Kombinationsprodukte von Polyorganosiloxanen mit kohlenstoff-organischen Verbindungen, z.B. Polyolen, Polyethern und Polyestern, sind bereits bekannt. Hierbei handelt es sich jedoch in der Regel um Copolymere, bei denen Polysiloxanketten mit dem kohlenstofforganischen Polymer hauptvalenzmäßig verknüpft sind. Solche Produkte werden in der Monographie "Chemie und Technologie der Silikone" von W. Noll, Weinheim/Bergstraße 1968, Seiten 317ff. beschrieben. Ferner sind aus DE-A-25 12 632 Copolymere aus Diolen und Polyolen mit Polyorganosiloxanen bekannt. Man erhält Polysiloxanole, die zum Modifizieren von Urethan- oder Epoxidharzen vorgeschlagen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei dieser Art der Modifizierung die Polysiloxane homogen, d.h. molekulardispers in dem Polymeren verteilt sind, was sich häufig nachteilig auf die mechanische Festigkeit und die Chemikalienbeständigkeit der resultierenden Kunststoffe auswirkt.

Ferner sind Kombinationen von Polyorganosiloxanen mit Polyethern oder Polyestern bekannt, die disperse Systeme bilden, bei denen die Polyorganosiloxan-Komponente die äußere Phase und die kohlenstofforganische Komponente die disperse Phase bilden. So sind aus EP-A-0058340 organische Mehrkomponentendispersionen bekannt, die aus Polyorganosiloxan-Polyether-Polyester-Pfropfcopolymeren als disperser Phase und Polyorganosiloxanen als äußerer Phase bestehen. Hierbei handelt es sich demnach um modifizierte Polyorganosiloxane und nicht um polyorganosiloxan-modifizierte Polyether oder Polyester.

In EP-A-0304946 wird ein Zusatzmaterial aus feinzerteiltem Silikonkautschuk mit einem Teilchendurchmesser von 1 mm oder weniger beschrieben, das durch Dispergieren einer härtbaren Silikonkautschukzusammensetzung, die ein spezifisches Silan oder dessen partielle Hydrolyseprodukte in freier Form oder chemisch an den Silikonkautschuk gebunden enthält, in Wasser hergestellt wird. Das Silan besitzt einen endständigen ungesättigten Alkenylrest, gegebenenfalls mit einer funktionellen Gruppe, wie Epoxy-, Amino-, Acryloxy-, Methacryloxy- oder Mercaptogruppe. Dieses Zusatzmaterial soll zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften organischen Harzen und Synthesekautschuken beigemischt werden.

Schließlich sind aus DE-A-36 34 084 Suspensionen mit elastomeren Polyorganosiloxanen als disperser Phase und Reaktionsharzen, die zu Duroplasten verarbeitbar sind, als äußerer Phase bekannt, die z.B. als Vorprodukte zur Herstellung von duroplastischen Formmassen, Isolierstoffen und Schichtpreßstoffen geeignet sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete silikonhaltige Vorprodukte zu schaffen, die mit zahlreichen Kunststofftypen gut verträglich sind, eine gute Verarbeitbarkeit gewährleisten und vielgestaltige Anwendungsmöglichkeiten eröffnen, so daß mit ihrer Hilfe sehr verschiedenartige silikonmodifizierte Kunststoffe, und zwar sowohl thermoplastische als auch duroplastische und elastomere Kunststoffe, mit verbesserten physikalischen und chemischen Eigenschaften hergestellt werden können. Hierbei sollen erwünschte Eigenschaften der Silikone, wie thermische Stabilität, bei den resultierenden Kunststoffen erhalten bleiben, während unerwünschte Eigenschaften der Silikone, wie geringe mechanische Festigkeit, in den silikonmodifizierten Kunststoffen möglichst nicht vorliegen sollen. Gleichzeitig sollen die charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der zu modifizierenden Kunststoffe nicht oder möglichst wenig beeinträchtigt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Polysiloxandispersion, die gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an

- (a) 25 bis 99,9 Gew.-% einer äußeren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100° C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, Polyestern auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten,
- (b) 0,1 bis 75 Gew.-% einer dispersen Phase aus ein oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen, wobei die vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 50 µm aufweisen, und
- (c) 0 bis 20 Gew.-% von an sich bekannten Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermitteln, Härtungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der äußeren Phase.

Es wurde überraschend festgestellt, daß die erfindungsgemäß vorgeschlagene, spezifisch zusammengesetzte Polysiloxandispersion als Vorprodukt sehr vielseitig einsetzbar ist, weil sie eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit zahlreichen Kunststofftypen besitzt und diesen die vorteilhaften Eigenschaften der

Silikone verleiht, ohne daß dabei die diesen Kunststoffen selbst innewohnenden erwünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich beeinträchtigt werden. So lassen sich mit der erfindungsgemäßen Polysiloxandispersion silikonmodifizierte thermoplastische, duroplastische oder elastomere Kunststoffe mit für die Praxis wertvollen Eigenschaftskombinationen und mit sehr guter Verarbeitbarkeit herstellen, wie nachfolgend im einzelnen dargelegt wird.

Als monomere Polyole können für den erfindungsgemäßen Zweck eine Vielzahl bekannter Verbindungen eingesetzt werden. Wegen der leichten Verfügbarkeit und der Vorteile, insbesondere der ausgezeichneten Verträglichkeit und guten Verarbeitbarkeit der resultierenden Produkte, werden für die äußere Phase der erfindungsgemäßen Dispersion als Polyole lineare oder verzweigte aliphatische Glykole bevorzugt eingesetzt, wobei die äußere Phase der Polysiloxandispersion besonders bevorzugt Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und/oder Neopentylglykol aufweist.

Weiterhin werden als aliphatische Polyole vorzugsweise Glycerin, Trimethylolpropan sowie Zuckeralkohole, besonders Erythrit, Xylit, Mannit und/oder Sorbit, eingesetzt. Ferner kann die äußere Phase als bevorzugte Polyole ein oder mehrere alicyclische Polyole, insbesondere 1,4-Cyclohexandimethanol, und/oder Saccharose aufweisen.

Als polymere Polyole kommen für die äußere Phase vorzugsweise solche mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 20 000 in Frage, wobei das polymere Polyol vorzugsweise ein solches auf der Basis von (Meth-)Acrylsäurealkylenglykolestern ist. Die äußere Phase der erfindungsgemäßen Dispersion kann ferner vorzugsweise polymere Polyole aufweisen, die durch Verseifung oder partielle Verseifung von vinylesterhaltigen Polymeren erhalten werden.

Als Polyether kommen für die äußere Phase vor allem die durch ringöffnende Polymerisation cyclischer Ether in Anwesenheit von Polyolen, z.B. den vorstehend genannten Polyolen, erhältlichen linearen oder verzweigten Polyglykolether in Betracht, von denen wegen ihrer relativ leichten Verfügbarkeit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Polytetramethylenglykol oder deren Copolymere bevorzugt sind.

Als Polyester kommen für die äußere Phase der erfindungsgemäßen Dispersion solche auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren in Betracht, und zwar alle entsprechenden, bei Temperaturen von 20 bis 100 °C flüssigen gesättigten Polyester, vorzugsweise Bernsteinsäureester, Glutarsäureester, Adipinsäureester, Phthalsäureester, Isophthalsäureester, Terephthalsäureester und/oder die Ester der entsprechenden Hydrierungsprodukte, wobei die Alkoholkomponente aus monomeren oder polymeren Polyolen besteht, beispielsweise aus solchen der vorstehend genannten Art.

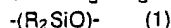
Weitere erfindungsgemäß verwendbare Polyester sind aliphatische Polylactone, bevorzugt  $\epsilon$ -Polycaprolacton, und/oder Polycarbonate, die z.B. durch Polykondensation von Diolen mit Phosgen zugänglich sind. Vorzugsweise werden für die äußere Phase Polykohlensäureester des Bisphenols A mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 100 000 eingesetzt.

Anstelle der vorstehend genannten Polyole, Polyether und gesättigten Polyester können für den erfindungsgemäßen Zweck auch Mischungen der vorgenannten Stoffklassen für die äußere Phase der erfindungsgemäßen Polysiloxandispersion eingesetzt werden. Die Verwendung solcher Mischungen kann z.B. im Hinblick auf eine Verringerung der Glas- bzw. Schmelztemperatur der resultierenden Produkte von Vorteil sein.

Zum Zwecke der Beeinflussung der Viskosität der äußeren Phase, insbesondere der Viskositätsniedrigung oder der Verflüssigung, können den erfindungsgemäß für die äußere Phase vorgesehenen Polyolen, Polyethern und gesättigten Polyestern bzw. deren Mischungen gegebenenfalls noch geeignete Hilfsstoffe, insbesondere Lösungsmittel, Weichmacher, Verdüner u.dgl., zugesetzt werden.

Die disperse Phase der erfindungsgemäßen Polysiloxandispersion wird aus ein oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen gebildet, wobei die in der äußeren Phase dispergierten Polyorganosiloxan-Teilchen nach der Vernetzung einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 0,07 bis 5  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt von 0,07 bis 1  $\mu\text{m}$  aufweisen. Diese Polyorganosiloxan-Teilchen besitzen an ihrer Oberfläche reaktive Gruppen, über die sie an die Komponenten der äußeren Phase, nämlich den eingesetzten monomeren oder polymeren Polyolen, Polyglykolethern und/oder Polyestern, chemisch gebunden werden können.

Unter der Vielzahl von verschiedenen dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen werden solche bevorzugt angewendet, die sich von Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel



ableiten, in der die beiden einwertigen Reste R, die gleich oder verschieden sein können, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, cycloaliphatische Gruppen mit 4 bis 8 C-Atomen, lineare

oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, Phenyl- oder Alkylphenylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen im aliphatischen Rest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch durch Halogene oder Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Amino-, Epoxy-, Alkoxy- oder Alkenyloxygruppen substituiert sein können, Polyether- oder Polyolefingruppen sowie Wasserstoff darstellen, wobei die Gruppen direkt oder über  
 5 ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom mit einem Siliciumatom der Polysiloxankette verbunden sind.

Beispiele für solche Reste R sind Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Dodecyl- und Octadecylgruppen, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cyclooctylgruppen, Vinyl-, Allyl-, Isopropenyl- und 3-Butenylgruppen, Ethylphenyl-, Dodecylgruppen, ferner Gruppen mit Kohlenwasserstoffresten, die z.T. substituiert sind, beispielsweise durch Halogene, insbesondere Fluor oder Chlor, wie z.B. beim Chlorpropyl- oder beim 1,1,1-  
 10 Trifluorpropylrest. Zumindest ein Teil der Reste R kann auch aus polymeren Gruppen bestehen, wobei hier insbesondere Polyether, wie Polyethylen-, Polypropylen-, Polybutylen- oder Polyhexamethylenglykol oder Polytetrahydrofuran sowie Mischpolymere aus diesen Ethern, ferner Polyolefine, z.B. Polybutadien, Polyisopren, Polybuten, Polyisobuten u.dgl., in Frage kommen. Schließlich kann ein Teil der Reste R auch Wasserstoff sein. Es ist auch möglich, Mischungen der vorgenannten Polyorganosiloxane zu verwenden.

15 Ferner ist es auch ohne weiteres möglich, erfindungsgemäß solche Polyorganosiloxane einzusetzen, bei denen verschiedene Reste R im Polymermolekül vorhanden sind. Diese verschiedenen Reste können auch entlang der Siloxanhauptkette statistisch verteilt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäß eingesetzte Polyorganosiloxan ein Blockcopolymeres, bei dem einwertige Reste R' und R'' entlang der Siloxanhauptkette in Blöcken angeordnet sind, die sich von Polymereinheiten der allgemeinen Formel  
 20  $-(R'_2SiO)_x-(R''_2SiO)_y-$  (2)

ableiten, wobei die Reste R' und R'', die die gleiche Bedeutung wie R haben, voneinander verschieden sind, während die Reste R' und R'' unter sich gleich oder verschieden sein können, und x und y gleich 1 oder ganzzahlige Vielfache davon sind.

25 Wegen der leichten Verfügbarkeit bei gleichzeitig guter Wirkung sind solche Polyorganosiloxane bevorzugt, bei denen mindestens 50% der Reste R, R' bzw. R'' Methyl- und/oder Phenylgruppen darstellen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Polysiloxandispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 19, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

(a) eine Emulsion aus 0,1 bis 75 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer, flüssiger  
 30 Polyorganosiloxane als disperser Phase in 25 bis 99,9 Gew.-% einer äußeren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100°C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, Polyestern auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten und mit 0 bis 20 Gew.-% von an sich bekannten Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiernmitteln, Härtungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder  
 35 Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der äußeren Phase hergestellt wird, in der die Polyorganosiloxantröpfchen mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50 µm vorliegen, und  
 (b) eine Vernetzung in den Polyorganosiloxantröpfchen in an sich bekannter Weise unter Bildung fester Teilchen durchgeführt wird.

40 Vorzugsweise werden in der Verfahrensstufe (a) 2 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer flüssiger Polyorganosiloxane eingesetzt.

Das mittlere Molekulargewicht der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane kann in weiten Grenzen variieren und liegt im allgemeinen im Bereich von 800 bis 500 000. Die untere Grenze wird dadurch bestimmt, daß mit abnehmendem Molekulargewicht die Vernetzungsdichte der Polyorganosiloxane größer wird und dadurch dessen Elastizität abnimmt. Dieser Effekt  
 45 kann allerdings durch Zusatz bifunktioneller Vernetzungsmittel in gewissen Grenzen abgeschwächt werden. Die obere Grenze ist durch die mit steigendem Molekulargewicht zunehmende Viskosität der Polyorganosiloxane gegeben, die die erwünschte feine Verteilung in der flüssigen äußeren Phase erschwert. Deshalb werden in Stufe (a) vorzugsweise solche vernetzbaren Polyorganosiloxane oder Polyorganosiloxangemische  
 50 eingesetzt, die ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 100 000, besonders bevorzugt von 1 200 bis 30 000, aufweisen.

In der erfindungsgemäßen Dispersion können die Teilchengrößen der vernetzten Polyorganosiloxane je nach dem mit der Modifizierung angestrebten Eigenschaftsprofil in weiten Grenzen variieren. Da mit zunehmender mittlerer Teilchengröße die Effektivität der Polyorganosiloxan-Modifizierung immer geringer  
 55 wird, ist aus wirtschaftlichen Erwägungen heraus ein mittlerer Teilchendurchmesser von maximal 50 µm zweckmäßig. Andererseits werden sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Langzeitstabilität der erfindungsgemäßen Dispersionen mit abnehmender Teilchengröße ungünstiger, so daß es sich nicht als sinnvoll erwiesen hat, den mittleren Teilchendurchmesser auf kleiner als 0,02 µm einzustellen. Dementsprechend



werden durch das erfindungsgemäße Verfahren die eingesetzten vernetzbaren flüssigen Polyorganosiloxane in der äußeren Phase so fein verteilt, daß die gebildeten Polysiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugten Bereich von 0,07 bis 5  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,07 bis 1  $\mu\text{m}$  besitzen.

Die Teilchengrößenverteilung ist in der Regel nicht kritisch und kann z.B. den bevorzugten oder besonders bevorzugten Bereich vollständig oder nur zu einem Teil umfassen. In vielen Fällen kann es jedoch zur Einstellung bestimmter Eigenschaften sinnvoll sein, eine mehr oder weniger enge Teilchengrößenverteilung zu wählen. Zur Erzielung spezieller Effekte kann auch eine bi- oder trimodale Verteilung angewandt werden.

Die Konzentration der vernetzbaren Polyorganosiloxane in der erfindungsgemäßen Dispersion hängt weitgehend von der Art des mit der Modifizierung beabsichtigten Effektes und von der Teilchengröße der Polyorganosiloxane ab. So können u.U. bereits relativ geringe Mengen der vernetzbaren Polysiloxane bis herab zu 0,1 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Dispersionen ausreichend sein, während die obere Grenze durch die Stabilität der Dispersion und die maximale Raumerfüllung der äußeren Phase gegeben ist und, je nach Dichte, bei maximal 75 Gew.-% liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in verschiedenen Ausführungsformen durchgeführt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß die flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert werden, das mit der eigentlichen äußeren Phase mischbar ist, und daß anschließend die erhaltene Dispersion zu der eigentlichen äußeren Phase zugegeben und mit ihr vermischt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen äußeren Phase in geeigneter Weise durchgeführt und gegebenenfalls das erste Dispergiermedium nach Beendigung des Vermischens ganz oder teilweise entfernt wird.

Als erstes Dispergiermedium kommen hierbei nur solche Flüssigkeiten in Frage, deren Anwesenheit im Endprodukt erwünscht oder zumindest nicht störend ist, wie z.B. relativ niedrig siedende Lösungsmittel, Relativverdünner oder Weichmacher, vorzugsweise aber Wasser.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die vernetzbaren flüssigen Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert, das mit der eigentlichen äußeren Phase nicht mischbar ist, worauf die erhaltene Dispersion mit der eigentlichen äußeren Phase gemischt und anschließend das erste Dispergiermedium in geeigneter Weise ganz oder teilweise entfernt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen äußeren Phase bzw. dem Abtrennen des ersten Mediums durchgeführt wird.

Als erstes Dispergiermedium kommen bei dieser Ausführungsform des Verfahrens solche Flüssigkeiten in Frage, die sich nach dem Mischen mit den erfindungsgemäß zu modifizierenden Polyolen, Polyethern und Polyestern bzw. deren Mischungen ohne Beeinträchtigung des erwünschten Eigenschaftsbildes in geeigneter Weise wieder entfernen lassen, z.B. durch Abdestillieren. Geeignet hierfür sind niedrigsiedende Lösungsmittel und vorzugsweise Wasser.

Die Verteilung der flüssigen Polyorganosiloxane in der äußeren Phase kann mit für die Herstellung von Emulsionen an sich bekannten Maßnahmen und Hilfsmitteln bewirkt werden, beispielsweise dadurch, daß man eine der beiden Phasen gegebenenfalls gemeinsam mit einem geeigneten Stabilisator vorlegt und die andere Phase zuführt. Die Emulgierung erfolgt mit Hilfe mechanischer Aggregate, die eine hinreichend hohe Scherwirkung in dem zu dispergierenden Medium entfalten, wie z.B. Rührern, Mischern, Knetern, Dissolvieren, Hochdruck- oder Ultraschallhomogenisatoren u.dgl. Es ist auch möglich, zuerst eine grobe Voremulsion der Polyorganosiloxane herzustellen, die dann anschließend in einem Homogenisier- oder Feinemulgierschritt mit z.B. einer der vorgenannten Aggregate zu einer Emulsion mit der gewünschten Tröpfchengrößenverteilung weiterverarbeitet wird.

Falls die zu emulgierenden Polyorganosiloxane keine selbstemulgierenden Eigenschaften aufweisen, ist es erforderlich, bestimmte dispergierend wirkende Mittel zuzusetzen. Eine Selbstemulgierung findet in der Regel nicht statt, wenn die Organogruppen der Polyorganosiloxane Methyl-, Ethyl-, Vinyl- oder Phenylgruppen sind. Dagegen kann mit einer Selbstemulgierung gerechnet werden, wenn zumindest in einem Teil der erfindungsgemäß eingesetzten Polyorganosiloxane die Organogruppen länger-kettige Polyether-, Polyester- oder aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind.

Als Stabilisatoren können die für die Herstellung von Silikon-Emulsionen an sich bekannten anionischen, kationischen oder nichtionogenen Emulgatoren und Tenside verwendet werden. Ihre Auswahl richtet sich naturgemäß nach der äußeren Phase, in der die Polyorganosiloxane emulgiert werden sollen und kann vom Fachmann nach einigen orientierenden Vorversuchen getroffen werden. Zur Erzielung besonders stabiler Emulsionen können auch Kombinationen verschiedener Stabilisatoren verwendet werden.

Wie bereits oben erwähnt, übt die durchschnittliche Teilchengröße bzw. die Teilchengrößenverteilung der Polyorganosiloxan-Teilchen einen deutlichen Einfluß auf die Effektivität der Polyorganosiloxan-Modifizie-

5 rung und Verarbeitbarkeit und Langzeitstabilität der erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen aus. Es ist daher wichtig, daß Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung in den erfindungsgemäßen Dispersionen in der gewünschten und erforderlichen Weise gesteuert werden können. Dies kann in an sich bekannter Weise z.B. durch Auswahl und Konzentration des bzw. der Stabilisatoren erfolgen. Um die gewünschten feinteiligen Emulsionen zu erhalten, wird man besonders wirksame Emulgatoren in höherer Konzentration, z.B. in einer Menge von 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polyorganosiloxans, einsetzen. Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Teilchengröße bzw. der Teilchengrößenverteilung besteht darin, daß man die beim Emulgiervorgang aufgewendete mechanische Energie variiert, da bekanntlich die mittlere Teilchengröße mit zunehmender Emulgierenergie abnimmt. Die für den erfindungsgemäßen Zweck vorteilhaften Teilchengrößen bzw. Teilchengrößenverteilungen der Polyorganosiloxan-Teilchen lassen sich daher durch gezielte Variation der Emulgierebedingungen und/oder der Auswahl und Konzentration der Stabilisatoren einstellen. Will man für spezifische Effekte eine di-, tri- oder multimodale Teilchengrößenverteilung haben, so kann diese beispielsweise durch Mischen verschiedener unimodal verteilter Emulsionen oder Suspensionen eingestellt werden.

15 Die Temperatur, bei der die Emulgierung stattfindet, ist unkritisch und wird sich in der Regel nach der Viskosität der verwendeten Polyole, Polyether und Polyester bzw. deren Mischungen richten. Falls möglich, wird man aus Gründen der Energieeinsparung bei Raumtemperatur oder wenig darüber den Emulgiervorgang durchführen, es kann aber auch sein, daß bei hohen Viskositäten der verwendeten äußeren Phase das Emulgieren bei höheren Temperaturen, z.B. bis zu 150 °C, durchgeführt werden muß.

20 Nachdem der Emulgiervorgang durchgeführt worden ist, erfolgt in Verfahrensstufe (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Vernetzung in den Polyorganosiloxan-Tröpfchen in an sich bekannter Weise unter Bildung fester Teilchen.

In welcher Weise bzw. nach welchem Mechanismus die flüssigen Polyorganosiloxane vernetzt werden, ist unkritisch, solange gewährleistet ist, daß durch die Vernetzungsreaktion die feine Verteilung der Polysiloxanteilchen nicht wesentlich gestört wird und daß in der äußeren Phase keine oder nur unwesentliche Vernetzungsreaktionen stattfinden. Unter dieser Voraussetzung stehen dem Fachmann eine große Zahl unterschiedlicher Möglichkeiten zur Vernetzung von Polyorganosiloxanen zur Verfügung, wie sie z.B. in der bereits zitierten Monographie "Chemie und Technologie der Silikone" zu finden sind.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst mit Vernetzungsmitteln und/oder Katalysatoren versetzt und erst dann in der äußeren Phase emulgiert, wobei die Bedingungen so gewählt werden, daß der Übergang der Polysiloxan-Teilchen vom flüssigen in den festen Zustand erst nach Beendigung des Emulgiervorganges erfolgt.

35 In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden erst nach Bildung der Polyorganosiloxan-Emulsion geeignete Vernetzungsmittel und/oder Katalysatoren zugesetzt, durch die die Vernetzung der flüssigen Polyorganosiloxan-Teilchen bewirkt wird.

Die Vernetzung der Polysiloxan-Tröpfchen zu festen Teilchen kann insbesondere durch an sich bekannte Additions- und Kondensationsverfahren erfolgen. Werden als vernetzbare flüssige Polyorganosiloxane solche verwendet, die nach dem Additionsmechanismus vernetzen, dann werden als Vernetzer in der Regel Polyorganohydrogensiloxane, die eine ausreichende Anzahl von Si-H-Bindungen enthalten, z.B. Polymethylhydrogensiloxan, und als Katalysatoren Edelmetalle der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente bzw. deren Verbindungen zugesetzt. Die Additionsvernetzung findet meist bei erhöhten Temperaturen, z.B. zwischen 60 und 140 °C, in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators statt.

45 Werden als vernetzbare flüssige Polyorganosiloxane solche verwendet, die nach dem Kondensationsmechanismus vernetzen, so können als Vernetzer z.B. Silane mit hydrolysierbaren SiO- oder SiN-Bindungen eingesetzt werden. Solche Vernetzer sind z.B. Methyltriacetoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyl-tris(butanonoximino)silan, Methyltris(cyclohexylamino)silan u.dgl. Es können aber auch als Vernetzer hydrolysierbare Gruppen enthaltende Verbindungen anderer Elemente, z.B. Tetrabutyltitanat, oder Si-H-Bindungen enthaltende Polyorganohydrogensiloxane eingesetzt werden. Als Katalysatoren können, falls erforderlich, die für kondensationsvernetzende Polyorganosiloxane bekannten Schwermetallverbindungen, z.B. Zinn(II)octoat oder Dibutylzinndilaurat, verwendet werden.

50 Der Zeitpunkt, zu dem die Vernetzung der flüssigen Polyorganosiloxan-Tröpfchen stattfindet, ist unkritisch und kann so gesteuert werden, daß die Vernetzung zu dem gewünschten Zeitpunkt eintritt, beispielsweise unmittelbar nach dem Emulgieren oder aber auch längere Zeit danach, z.B. einige Monate später. Dies gilt auch für die oben erwähnten bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Wie bereits erwähnt, wird die Vernetzung der flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane in der Regel durch Zugabe von Vernetzern und/oder Katalysatoren bewirkt. Werden die Vernetzer und/oder Katalysato-

ren bereits vor dem Emulgieren zugesetzt, muß deren Auswahl natürlich so erfolgen, daß die Vernetzungsreaktion nicht schon unter den während des Emulgierens herrschenden Bedingungen erfolgt, was möglicherweise den Emulsionsprozeß behindern würde, sondern im wesentlichen erst nach Beendigung des Emulgierens, d.h. zu einem späteren, vorbestimmten Zeitpunkt, stattfindet.

Die Vernetzungszeit, d.h. die Zeit, innerhalb der die Polysiloxan-Teilchen praktisch vollständig vernetzen, kann durch dem Fachmann an sich bekannte Maßnahmen eingestellt werden. So kann die Vernetzungszeit bei Kondensationsvernetzungen z.B. durch die Auswahl und Konzentration des Katalysators, bei Additionsvernetzungen z.B. durch Zugabe eines temporär wirkenden Inhibitors, beispielsweise eines kurzkettigen Alkinols, festgelegt werden. Durch geeignete Auswahl des Vernetzers und/oder Katalysators kann die Vernetzungszeit bei Raumtemperatur sehr groß sein, z.B. einige Tage oder Wochen betragen. In solchen Fällen besteht die Möglichkeit, die flüssigen vernetzbaren Polyorganosiloxane bereits einige Zeit vor dem Emulgieren mit den Vernetzern und/oder Katalysatoren zu vermischen. Die Vernetzung wird dann zu dem gewünschten Zeitpunkt durch eine Temperaturerhöhung während oder nach dem Emulgieren ausgelöst.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxandispersionen sind zur Herstellung von silikonmodifizierten Polyurethanen, Polyharnstoffen, gesättigten Polyestern und Polycarbonaten sehr gut geeignet. Sie verleihen diesen Polymeren ausgezeichnete physikalische und chemische Eigenschaften, insbesondere eine deutlich verbesserte thermische Stabilität, eine sehr niedrige Glastemperatur (bis  $-100^{\circ}\text{C}$ ), eine hohe Abriebfestigkeit, eine sehr gute Witterungsbeständigkeit, sehr niedrige Oberflächenspannung sowie gute elektrische Eigenschaften. Darüberhinaus werden die Dämpfungseigenschaften der modifizierten Polymeren wesentlich verbessert. Dementsprechend lassen sich die erfindungsgemäßen Polysiloxandispersionen als Vorprodukte vorteilhaft zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen, gesättigten Polyestern und Polycarbonaten verwenden, beispielsweise zu Formartikeln, Folien, Beschichtungen, Vergußmassen u.dgl. Auch die Verarbeitungseigenschaften der erhaltenen Polymeren werden in vielen Fällen deutlich verbessert.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele weiter erläutert, ohne daß ihr Umfang dadurch in irgendeiner Weise eingeschränkt werden soll. Alle angegebenen Teile und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### 30 Beispiel 1

100 Teile eines handelsüblichen Polypropylenglykols mit einem Molekulargewicht von ca. 2000 wurden bei Raumtemperatur mit 5 Teilen eines Stabilisators vermischt, der auf bekannte Weise durch Hydrosilylierung aus 70 % eines Trimethylsilyl-endgestoppten Co-Äquilibrates aus cyclischen Dimethyl- und Methylhydrogensiloxanen und 30% eines mit Allylalkohol als Startmolekül hergestellten Polypropylenglykolethers erhalten wurde.

Zu dieser Mischung wurden unter Rühren mit einer Drehzahl von  $500\text{ min}^{-1}$  innerhalb von 1 Std. 20 Teile eines Gemisches aus 80% eines Hydroxyl-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 2000 mPa.s und 20% eines Trimethylsilyl-endgestoppten Polymethylphenylsiloxans mit einer Viskosität von 800 mPa.s zulaufen gelassen. Es bildete sich eine weiße Emulsion von Polyorganosiloxanen in Polyether, die mit 1 Teil Methyltris(butanonoximino)silan und 0,01 Teilen Dibutylzinndilaurat versetzt und die Gesamtmenge erneut 5 Min. lang gerührt wurde. Die Untersuchung in einem Lichtmikroskop ergab, daß die erhaltene Dispersion vernetzte Polyorganosiloxan-Teilchen mit einem Durchmesser von 0,5 bis  $3\text{ }\mu\text{m}$  enthielt.

#### Beispiel 2

100 Teile Ethanol wurden mit 10 Teilen eines Stabilisators gemischt, der in analoger Weise wie in Beispiel 1 zusammengesetzt war mit dem Unterschied, daß anstelle des Polypropylenglykolethers ein Polyethylenglykolether verwendet wurde. Zu der erhaltenen, auf  $50^{\circ}\text{C}$  erwärmten Mischung wurden unter Rühren 80 Teile eines Dimethylvinyl-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 5000 mPa.s hinzugefügt. Anschließend wurde die erhaltene Mischung 5 Min. mit einem Ultra-Turrax-Homogenisiergerät behandelt. Die erhaltene weiße Emulsion wurde mit 1 Teil eines Polymethylhydrogensiloxans mit einer Viskosität von 60 mPa.s und 0,6 Teilen einer 1%igen Lösung von Hexachlorplatinssäure in Ethanol versetzt und weitere 5 Min. gerührt. Nach etwa 2 Std. waren die Polydimethylsiloxan-Teilchen vernetzt. Die erhaltene Suspension wurde anschließend mit 1000 Teilen 1,2-Propylenglykol vermischt.

Beispiel 3

Eine Mischung von 50 Teilen Neopentylglykol, 25 Teilen Trimethylolpropan und 25 Teilen eines Polytetramethylenglykolethers (Molekulargewicht 1000) wurde mit 25 Teilen des Stabilisators aus Beispiel 1 versetzt und unter Rühren auf 70 °C erwärmt. Anschließend wurden 50 Teile einer Mischung aus 90% Hydroxyl-endgestopptem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 4000 mPa.s und 10%  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan zu der vorherigen Mischung zugefügt und die Gesamtmischung mit einem Ultra-Turrax-Homogenisiergerät 5 Min. lang behandelt. Die so erhaltene Emulsion wurde mit 1 Teil Tetraethoxysilan versetzt und diese Mischung 1 Std. lang gerührt. 10 Teile der so erhaltenen Suspension wurden mit 60 Teilen Polypropylenglykol (Molekulargewicht 2000) und 20 Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat vermischt, worauf eine exotherme Reaktion stattfand und das Gemisch zu einem Polyurethanelastomer aushärtete.

Eine Bruchfläche des erhaltenen Elastomeren wurde nach Bedampfen mit Gold im Rasterelektronenmikroskop untersucht und eine Teilchengrößenverteilung der vernetzten Polydimethylsiloxan-Teilchen festgestellt, die zwischen 0,07 und 0,5  $\mu$ m lag. Die Oberfläche des Polyurethanelastomeren war erheblich glatter als die eines gleichartigen Polyurethans ohne Zusatz von vernetztem Polydimethylsiloxan.

Beispiel 4

100 Teile entmineralisiertes Wasser wurden mit 10 Teilen eines Alkylpolyethylenglykolethers mit 12 EO-Gruppen und einem C<sub>12</sub> - bis C<sub>18</sub>-Alkylrest im Molekül vermischt. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren 60 Teile einer Mischung aus 96% Hydroxyl-endgestopptem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 2000 mPa.s, 3,9% Methyltriethoxysilan und 0,1% Dibutylzinndilaurat in einem Zeitraum von 20 Min. zugefügt. Die resultierende Mischung wurde 5 Min. mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator behandelt und die dabei erhaltene Emulsion 2 Std. lang auf einer Temperatur von 70 °C gehalten.

10 Teile dieser Suspension wurden mit 100 Teilen eines Polyesters aus Adipinsäure und Ethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 und einer OH-Zahl von 55 bei einer Temperatur von 80 °C vermischt und das Wasser durch Vakuumdestillation entfernt. In der resultierenden Suspension von Polydimethylsiloxan-Teilchen in dem Polyester wurde die Teilchengrößenverteilung lichtmikroskopisch mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,5 bis 1  $\mu$ m bestimmt.

Beispiel 5

a) 100 Teile eines handelsüblichen Polypropylenglykols, das mit Trimethylolpropan als Startmolekül hergestellt worden war und ein OH-Äquivalentgewicht von 140 aufwies, wurden mit 50 Teilen eines Stabilisators vermischt, der dem in Beispiel 1 aufgeführten entsprach mit dem Unterschied, daß anstelle von Polypropylenglykol ein Gemisch aus 60 Teilen Polypropylenglykol und 40 Teilen Polyethylenglykol verwendet wurden. Zu dieser Mischung wurden anschließend unter Rühren 150 Teile eines Gemisches aus 96% eines Hydroxyl-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 2000 mPa.s und 4% Methyltriethoxysilan zugefügt und mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator behandelt. Zu der erhaltenen Emulsion wurden 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat zugefügt, worauf sie durch Vernetzen des Polysiloxans eine Dispersion von Polyorganosiloxan-Elastomeren in dem Polypropylenglykol bildete.

b) Durch Vermischen der unter a) erhaltenen Dispersion mit unterschiedlichen Mengen eines Polypropylenglykols (Molekulargewicht 2000) sowie der jeweils stöchiometrischen Menge an Diphenylmethandiisocyanat (MDI) wurden erfindungsgemäß modifizierte Polyurethan(PU)-Elastomere mit unterschiedlichen Gehalten an Polysiloxanen hergestellt und die nachfolgend aufgeführten Eigenschaften gemessen. Zum Vergleich wurden dieselben Messungen auch an einem reinen Polyorganosiloxan-Elastomeren (d.h. 100% Polysiloxangehalt), das die gleiche Zusammensetzung besaß wie unter Beispiel 5 a) angegeben, sowie an einem reinen PU-Elastomeren (d.h. Polysiloxangehalt 0%), das statt des Polysiloxan-Elastomeren ein Polypropylenglykol (Molekulargewicht 4000) enthält, durchgeführt.

b<sub>1</sub>) Messung der Zugfestigkeit mit einer Zugprüfmaschine nach DIN 53504.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 enthalten und zeigen, daß durch die erfindungsgemäße Modifizie-

ung eine deutliche Verbesserung der Zugfestigkeit des nicht modifizierten Polyurethans erreicht werden kann, obwohl die Festigkeit des reinen Polysiloxan-Elastomeren weit schlechter ist.

Tabelle 1

Proben-Nr.	Polysiloxan-Gehalt (%)	Reißfestigkeit (MPa)	Reißdehnung (%)
1	0	2,4	290
2	14	3,7	330
3	27	5,2	370
4	38	8,7	370
5	100	0,5	230

b<sub>2</sub>) Bestimmung der mechanischen Dämpfung durch Messung der Spannungsrelaxation nach uniaxialer Zugdeformation.

Eine einfache, aber aussagekräftige Methode zur Ermittlung der mechanischen Dämpfung eines Elastomeren ist die Bestimmung der Spannungsrelaxation bei konstanter Deformation. Die Messungen wurden an den gleichen Proben 1 bis 5 (siehe Beispiel 5, b<sub>1</sub>)) in der Weise durchgeführt, daß der nach Anlegen einer uniaxialen Zugdeformation von 100% eingetretene Spannungsabfall 30 Sek. ermittelt wurde. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt und zeigen eine wesentliche Erhöhung der Spannungsrelaxation (ausgedrückt in % des Wertes unmittelbar nach Deformation) gegenüber den beiden unmodifizierten Elastomeren (Proben 1 und 5).

Tabelle 2

Proben-Nr.	Polysiloxan-Gehalt (%)	Spannungsrelaxation (%) bez. auf Anfangswert
1	0	5
2	14	11
3	27	18
4	38	25
5	100	5

b<sub>3</sub>) Verbesserung der thermischen Beständigkeit durch Polyorganosiloxan-Modifizierung.

Zur Demonstration der Verbesserung der thermischen Beständigkeit der mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxandispersionen hergestellten modifizierten Polymere wurden die Proben Nr. 1 und 4 insgesamt 3 Wochen bei 150° C gelagert. Nach bestimmten Zeiten wurde als Maß für den thermischen Abbau die Reißdehnung gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt und zeigen, daß der durch die Temperaturbelastung eingetretene Abfall der Reißdehnung und damit des elastomeren Charakters der Probekörper bei dem silikonmodifizierten Polyurethan deutlich geringer ist als beim nicht modifizierten Polyurethan.

Tabelle 3

Temperaturzeit (Stunden)	Abfall der Reißdehnung in % des Anfangswertes	
	Probe 1 (0% Silikon)	Probe 4 (38% Silikon)
24	72	76
86	60	66
170	31	42
360	17	25
500	14	20

Beispiel 6

Es wurden durch Vermischen einer polysiloxanmodifizierten Polypropylenglykol-Dispersion, die die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 5 a) aufwies, mit jeweils stöchiometrischen Mengen an Isophorondiisocyanat Probekörper hergestellt, an denen bei verschiedenen Meßfrequenzen Dielektrizitätskonstanten (DK), Verlustwinkel ( $\tan \delta$ ) und spezifische Widerstände gemessen wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt und zeigen die deutliche Verbesserung, d.h. Reduzierung der Dielektrizitätskonstanten und des Verlustwinkels bzw. eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes infolge der erfindungsgemäßen Modifizierung mit Polysiloxanen.

Tabelle 4

- Meßfrequenz 10 kHz -				
Proben-Nr.	Polysiloxan-Gehalt (%)	DK	$\tan \delta$	Spez. Widerst. $\times$ $10^6 (\Omega \cdot \text{cm})$
6	0	4,7	0,122	316
7	15	4,8	0,118	313
8	29	4,1	0,082	535
9	40	3,7	0,062	790

Die gleichen Messungen wurden auch bei höheren Frequenzen durchgeführt, und zwar bis zu 10 MHz. Dabei wurden die in Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse ohne Ausnahme bestätigt.

Beispiel 7

100 Teile Polytetramethylenglykol (Molekulargewicht 1000),  
50 Teile OH-endgestopptes Polydimethylsiloxan mit 10 000 mPa.s,  
3 Teile Aminopropylmethyldiethoxysilan,

2 Teile Tetraethoxysilan und

12 Teile des Stabilisators aus Beispiel 1

wurden bei Raumtemperatur miteinander vermischt und mit einem Ultra-Turrax-Homogenisator behandelt. Nach 2-tägigem Stehenlassen erhielt man eine Dispersion von vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen in dem Polytetramethylenglykol.

Unter Verwendung dieser erfindungsgemäßen Polyorganosiloxan-Dispersion wurden Polyurethan-Probekörper wie folgt hergestellt:

6 Teile der Polyorganosiloxan-Dispersion,

3 Teile Diphenylmethandiisocyanat.

91 Teile eines handelsüblichen Polytetramethylenglykol-Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 7,9%, und

8 Teile 1,4-Butandiol

wurden bei einer Temperatur von 60 °C gemischt, etwa 3 Min. gerührt, dann auf 100 °C erwärmt, in eine auf 110 °C vorgeheizte Form gegossen und bei 110 °C 16 Std. lang gehärtet. Es wurde ein äußerst zähes Elastomeres mit einem Gehalt von rund 3% Silikonelastomeren und mit einer Härte nach Shore A von 85 erhalten.

Zu Vergleichszwecken wurde in gleicher Weise ein Polyurethan-Probekörper ohne die erfindungsgemäße Dispersion und ohne Diphenylmethandiisocyanat hergestellt.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion hergestellten Prüfkörper besaßen einen wesentlich glatteren "Griff", d.h. einen geringeren Reibungskoeffizienten. Dies wurde durch Messung des Reibbeiwertes (Messung in Anlehnung an die Lieferspezifikation Nr. 5306 der Firma Daimler Benz) bestätigt, der für den nicht modifizierten Probekörper 0,39 und für einen erfindungsgemäß modifizierten Probekörper 0,30 betrug.

Ferner wurde der Abrieb der Probekörper nach DIN 53516 gemessen. Die Messung ergab bei dem nicht modifizierten Probekörper einen Abrieb von 320 mg und bei dem erfindungsgemäß modifizierten Probekörper einen Abrieb von nur 170 mg. Der mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxandispersion hergestellte Probekörper besaß demnach eine um fast 50% bessere Abriebfestigkeit als der nicht modifizierte Probekörper.

Ferner wurden an beiden Probekörpern Reißfestigkeits- und Reißdehnungsmessungen durchgeführt, die im Rahmen der Meßgenauigkeit zu identischen Werten führten.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Oberflächeneigenschaften der erfindungsgemäß modifizierten Polymeren gegenüber unmodifizierten Polymeren deutlich verbessert sind.

25

## Ansprüche

1. Polysiloxandispersion, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

(a) 25 bis 99,9 Gew.-% einer äußeren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100 °C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykolethern, Polyestern auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten,

(b) 0,1 bis 75 Gew.-% einer dispersen Phase aus ein oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen, wobei die vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 50 µm aufweisen, und

(c) 0 bis 20 Gew.-% von an sich bekannten Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermitteln, Härtungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der äußeren Phase.

2. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Phase als Polyole lineare oder verzweigte aliphatische Glykole aufweist.

3. Polysiloxandispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Phase als Glykole Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und/oder Neopentylglykol aufweist.

4. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Phase ein oder mehrere polymere Polyole mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 20 000 aufweist.

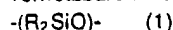
5. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Phase Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Polytetramethylenglykol oder deren Copolymere aufweist.

6. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Phase als Polyester Bernsteinsäureester, Glutarsäureester, Adipinsäureester, Phthalsäureester, Isophthalsäureester, Terephthalsäureester und/oder die Ester der entsprechenden Hydrierungsprodukte aufweist, wobei die Alkoholkomponente aus monomeren oder polymeren Polyolen besteht.

7. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Phase ε-Polycaprolacton aufweist.

8. Polysiloxandispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Phase Polykohlen säureester des Bisphenols A mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 100 000 aufweist.

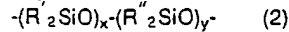
9. Polysiloxandispersion nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxane sich von Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel



ableiten, in der die beiden einwertigen Reste R, die gleich oder verschieden sein können, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen, cycloaliphatische Gruppen mit 4 bis 8 C-Atomen, lineare oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, Phenyl- oder Alkylphenylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen im aliphatischen Rest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch durch Halogene oder Hydroxyl-,

- 5 Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid-, Amino-, Epoxy-, Alkoxy- oder Alkenyloxygruppen substituiert sein können, ferner Polyether- oder Polyolefingruppen sowie Wasserstoff darstellen, wobei die Gruppen direkt oder über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom mit einem Siliciumatom der Polysiloxankette verbunden sind.
10. Polysiloxandispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyorganosiloxan ein Blockcopolymeres ist, bei dem einwertige Reste R' und R'' entlang der Siloxanhauptkette in Blöcken

10 angeordnet sind, die sich von Polymereinheiten der allgemeinen Formel



ableiten, wobei die Reste R' und R'', die die gleiche Bedeutung wie R haben, voneinander verschieden sind, während die Reste R' und R'' unter sich gleich oder verschieden sein können, und x und y gleich 1 oder ganzzahlige Vielfache davon sind.

- 15 11. Polysiloxandispersion nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50% der Reste R, R' bzw. R'' Methyl- und/oder Phenylgruppen sind.

12. Polysiloxandispersion nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in der äußeren Phase dispergierten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,07 bis 1 µm aufweisen.

- 20 13. Verfahren zur Herstellung von Polysiloxandispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß

(a) eine Emulsion aus 0,1 bis 75 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer, flüssiger Polyorganosiloxane als disperse Phase in 25 bis 99,9 Gew.-% einer äußeren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100 °C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten

- 25 Polyglykolethern, Polyestern auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten und mit 0 bis 20 Gew.-% von an sich bekannten Hilfsstoffen, insbesondere Lösungsmitteln, Weichmachern, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiemitteln, Härtungsmitteln, Reaktionsvermittlern und/oder Mitteln zur Beeinflussung der Viskosität der äußeren Phase hergestellt wird, in der die Polyorganosiloxantröpfchen mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,02 bis 50 µm vorliegen, und

(b) eine Vernetzung in den Polyorganosiloxantröpfchen in an sich bekannter Weise unter Bildung fester Teilchen durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensstufe (a) 2 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer dreidimensional vernetzbarer, flüssiger Polyorganosiloxane eingesetzt werden.

- 35 15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe (a) eingesetzte vernetzbare Polyorganosiloxan oder Polyorganosiloxangemisch ein mittleres Molekulargewicht von 1 200 bis 30 000 aufweist.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen, vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert werden, das mit der eigentlichen äußeren Phase mischbar ist, und daß anschließend die erhaltene Dispersion zu der eigentlichen äußeren Phase zugegeben und mit ihr vermischt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der eigentlichen äußeren Phase in geeigneter Weise durchgeführt und gegebenenfalls das erste Dispergiemedium nach Beendigung des Vermischens ganz oder teilweise entfernt wird.

- 45 17. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen, vernetzbaren Polyorganosiloxane zunächst in einem ersten flüssigen Medium dispergiert werden, das mit der eigentlichen äußeren Phase nicht mischbar ist, die erhaltene Dispersion dann mit der eigentlichen äußeren Phase gemischt und anschließend das erste Dispergiemedium in geeigneter Weise ganz oder teilweise entfernt wird, wobei die Vernetzung der Polyorganosiloxane vor, während oder nach dem Mischen mit der

- 50 eigentlichen äußeren Phase bzw. Abtrennen des ersten Mediums durchgeführt wird.
18. Verwendung von Polysiloxandispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 als Vorprodukte zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen, gesättigten Polyestern und Polycarbonaten.





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 407 834 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90112432.1

(22) Anmeldetag: 29.06.90

(51) Int. Cl. 5: C08L 83/04, C08L 75/04,  
C08L 101/00, C08G 18/61,  
/(C08L75/04,83:04)

(30) Priorität: 05.07.89 DE 3922079

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.01.91 Patentblatt 91/03

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 15.01.92 Patentblatt 92/03

(71) Anmelder: hanse chemie GmbH  
Charlottenburger Strasse 9  
W-2054 Geesthacht(DE)

(72) Erfinder: Pyrlik, Manfred, Dr.  
Eichenallee 8 f  
W-2055 Wohltorf(DE)  
Erfinder: Block, Hermann, Dipl.-Chem.  
Dorfstrasse 23  
W-2127 Echem(DE)

(74) Vertreter: Schulmeyer, Karl-Heinz, Dr.  
Kieler Strasse 59a  
W-2087 Hasloh(DE)

(54) Polysiloxandispersion, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft eine Polysiloxandispersion mit einem Gehalt an 25 bis 99,9 Gew.-% einer äußeren Phase aus bei Temperaturen von 20 bis 100 °C flüssigen monomeren oder polymeren Polyolen, linearen oder verzweigten Polyglykol-ethern, Polyestern auf der Basis von Polyolen und aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, aliphatischen Polylactonen und/oder Polycarbonaten, 0,1 bis 75 Gew.-% einer dispersen Phase aus 1 oder mehreren dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen, wobei die vernetzten Polyorganosiloxan-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 50 µm aufweisen, und 0 bis 20 Gew.-% Lösungsmittel, Weichmacher, Vernetzungsmittel, Katalysatoren, Stabilisatoren, Dispergiermittel, Härtungsmittel, Reaktionsvermittler und/oder Mittel zur Beeinflussung der Viskosität der äußeren Phase.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Polysiloxandispersionen sowie ihre Verwendung als Vorprodukte zur Herstellung von silikonmodifizierten thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Kunststoffen auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen, gesättig-

ten Polyestern und Polycarbonaten.

EP 0 407 834 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 2432

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 266 513 (HANSE CHEMIE) * Ansprüche 2,3,7,12 * & DE-A-3 634 084 (Kat. D) - - - -	1-18	C 08 L 83/04 C 08 L 75/04 C 08 L 101/00 C 08 G 18/61 // (C 08 L 75/04 C 08 L 83/04 )
A	EP-A-0 000 349 (BAYER) * Ansprüche * - - - -	1	
A	FR-A-2 523 588 (NIPPON ZEON) * Ansprüche 1,8 * - - - -	1	
A	GB-A-2 073 219 (THORATEC LABORATORIES) * Ansprüche 1,5,6 * - - - -	1	
A	EP-A-0 260 559 (BAYER) * Anspruch 1 * - - - - -	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		30 Oktober 91	LENTZ J.C.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</div> <div>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</div> <div>L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument</div> <div>&amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div> <div>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet</div> <div>Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</div> <div>A: technologischer Hintergrund</div> <div>O: nichtschriftliche Offenbarung</div> <div>P: Zwischenliteratur</div> <div>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div>			